

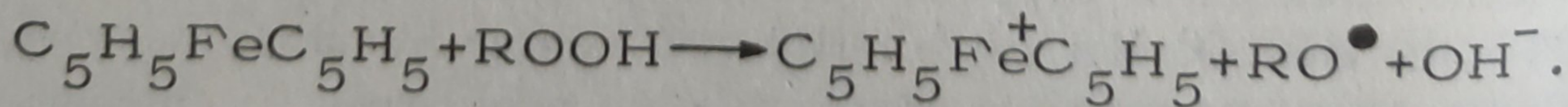
Е.А.Каленников, В.С.Юран,  
Р.И.Дашевская, Л.Я.Белявская

## СТАБИЛИЗАЦИЯ ПОЛИЭТИЛЕНА НИЗКОЙ ПЛОТНОСТИ АЛКИЛПРОИЗВОДНЫМИ ФЕРРОЦЕНА

Ранее нами было исследовано влияние жидкого биядерного производного ферроцена — 2,2-бис(1,1'-диэтилферроценил) пропана (ФЭП-2) на термоокисление каучука [1] и УФ-старение полиэтилена [2]. В настоящей работе изучено совместное влияние ФЭП-2 и известных стабилизаторов (продукта 4010NA, сантонокса) на термоокисление и атмосферное старение пленок полиэтилена низкой плотности.

Для оценки характера действия ФЭП-2 и его смесей с продуктом 4010NA в процессе старения полиэтилена была изучена кинетика поглощения кислорода образцами полиэтилена с добавками этих соединений при их суммарной концентрации 1%. Как видно из рис. 1, в присутствии продукта 4010NA окисление полиэтилена происходит с наибольшим индукционным периодом и минимальной скоростью. Введение ФЭП-2 уже в концентрации 0,25% приводит к резкому уменьшению индукционного периода, а образцы, содержащие 1% ФЭП-2, поглощают кислород без этого периода и с большей скоростью, чем полиэтилен без добавок.

Такое ускоряющее влияние ФЭП-2 на термоокисление полиэтилена связано, очевидно, с участием ферроценового ядра в окислительно-восстановительной реакции с образующимися в процессе окисления макромолекулярными гидроперекисями:



Аналогичные реакции гидроперекисей протекают в присутствии ионов металлов переменной валентности [3].

Стойкость образцов полиэтилена к атмосферному старению оценивалась по изменению их прочности и относительного удлинения, а также по изменению оптической плотности пленок, характеризующей концентрацию карбонильных групп, появляющихся в результате окисления полиэтилена.

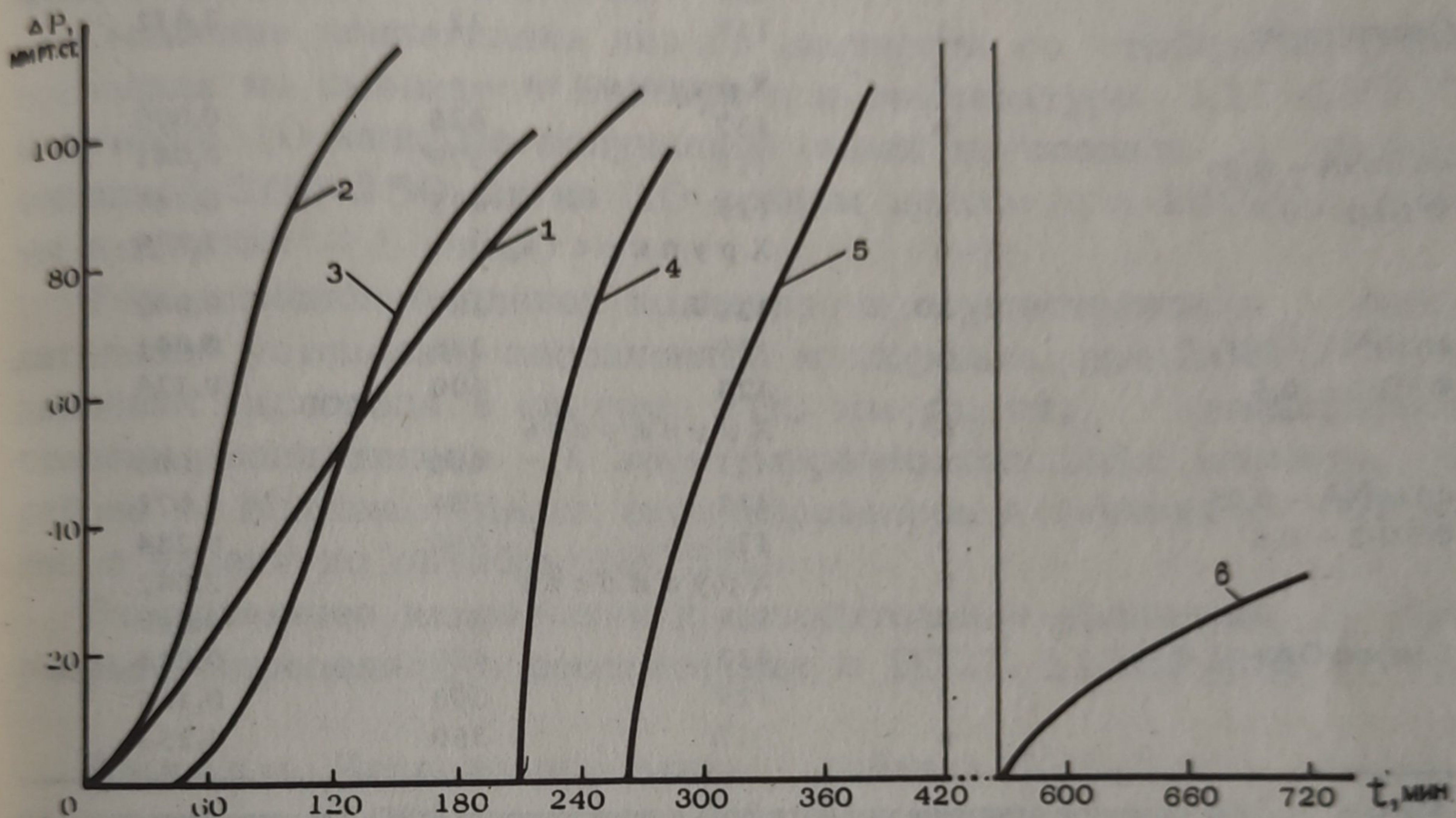


Рис. 1. Термоокисление полиэтилена низкой плотности ( $\Delta P$  – поглощение кислорода, мм рт.ст. на 1 г полиэтилена): 1 – полиэтилен без добавок; 2 – 1% ФЭП-2; 3 – 0,75% ФЭП-2 и 0,25% продукта 4010NA; 4 – 0,5% ФЭП-2 и 0,5% продукта 4010NA; 5 – 0,25% ФЭП-2 и 0,75% продукта 4010NA; 6 – 1% продукта 4010NA.

Из табл. 1 видно, что в процессе атмосферного старения добавки продукта 4010NA к ФЭП-2 не улучшают стабилизирующего действия последнего. В естественных условиях на поверхности пленок полиэтилена за счет атмосферной влаги и углекислого газа образуется электролит с кислой средой. Известно [4], что при  $pH < 7$  происходит интенсивное окисление ферроценовых ядер в феррициниевую форму под действием различных факторов. Это в данном случае будет способствовать развитию на поверхности пленок цепных радикальных процессов, протекающих через стадии образования и разрушения макромолекулярных гидроперекисей. Поэтому в композиции

\* Оптическая плотность пленок полиэтилена определена по данным ИК-спектроскопии.

Т а б л. 1. Атмосферное старение полиэтилена низкой плотности в присутствии ФЭП-2 и продукта 4010NA

Стабилизирующая добавка, %	Время старения, ч	Прочность при растяжении, кгс/см <sup>2</sup>	Относительное удлинение, %	Оптическая плотность пленок
Отсутствует	0	133	447	0,000
	1	130	425	0,478
	3	118	32	3,412
	6	Х р у п к о с т ь		
	0	137	425	0,000
4010NA - 0,05 ФЭП-2 - 0,5	1	119	379	0,041
	3	129	425	0,141
	6	Х р у п к о с т ь		
	0	121	389	0,000
4010NA - 0,1 ФЭП-2 - 0,5	1	105	388	0,041
	3	123	400	0,124
	6	Х р у п к о с т ь		
	0	111	400	0,000
4010NA - 0,25 ФЭП-2 - 0,5	1	112	384	0,072
	3	126	460	0,284
	6	Х р у п к о с т ь		
	0	119	417	0,000
Бензон ОА - 1,0	1	113	420	0,024
	3	129	390	0,165
	6	117	350	1,253

Т а б л. 2. Атмосферное старение полиэтилена в присутствии ФЭП-2 и сантонокса

Стабилизирующая добавка, %	Время старения, ч	Прочность при растяжении, кгс/см <sup>2</sup>	Относительное удлинение, %	Оптическая плотность пленок
Сантонокс - 0,25 ФЭП-2 - 0,5	0	141	490	0,000
	1	140	470	0,043
	3	132	440	0,062
	6	96	15	0,889
Сантонокс - 0,25 ФЭП-2 - 1,0	0	130	435	0,000
	1	135	460	0,028
	3	148	485	0,062
	6	134	400	0,074
Сантонокс - 0,1	0	134	448	
	1	130	430	
	3	128	400	
	6	124	20	
	9	Х р у п к о с т ь		
Бензон ОА - 1,0	0	119	417	0,000
	1	113	420	0,024
	3	129	390	0,165
	6	117	350	1,253

совместно с ФЭП-2 вводили сантонокс, являющийся разрушителем гидроперекисей.

Как видно из табл. 2, добавка к ФЭП-2 0,25% сантонокса позволяет улучшать стойкость образцов к атмосферному старению тем в большей степени, чем выше содержание ФЭП-2 в полиэтилене. Таким образом, ФЭП-2 и сантонокс проявляют синергическое стабилизирующее действие. При этом наилучшие результаты, превосходящие данные бензона ОА, дает смесь 1% ФЭП-2 и 0,25% сантонокса.

Смешение полиэтилена низкой плотности со стабилизаторами проводили на смесителе Бенбери при температуре  $110-120^{\circ}\text{C}$  в течение 10 мин. Из полученной смеси прессовали пленки толщиной 200-250 мк на 10-тонном прессе при  $160^{\circ}\text{C}$ , время выдержки - 1 мин.

Термоокисление пленок полиэтилена осуществляли в окислительной установке, заполненной кислородом, при  $200^{\circ}\text{C}$  и давлении кислорода в системе 200 мм рт. ст.; атмосферное старение полиэтилена - в зоне умеренно-холодного климата, в районе г. Минска. Пленки экспонировались в течение 6 месяцев с апреля по октябрь 1975г.

Разрушающее напряжение и относительное удлинение при разрыве определяли в соответствии с ГОСТ 11362-68.

**Выводы.** Исследовано влияние добавок ФЭП-2 на термоокисление и атмосферное старение полиэтилена низкой плотности.

Установлено, что при  $200^{\circ}\text{C}$  ФЭП-2 ускоряет поглощение кислорода образцами полиэтилена.

При атмосферном старении добавки ФЭП-2 и ФЭП-2 с продуктом 4010 НА не стабилизируют полиэтилен. Однако смесь ФЭП-2 с сантоноксом превосходит по стабилизирующему действию бензон ОА.

#### Л и т е р а т у р а

1. Каленников Е.А. и др. Термоокисление каучуков в присутствии производных ферроцена. -Изв.АН БССР. Сер. хим. наук, 1977, № 1, с. 58.
2. Юран В.С., Дашевская Р.И. Стабилизация полиэтилена 2,2-бис(1,1'-диэтилферроценил) пропаном. - Мат-лы республ. конф. Минск, 1976, с. 66.
3. Антоновский В.Л. Органические перекисные инициаторы. М., 1972, с. 53.
4. Несмеянов А.Н. Избранные труды. Т. II. М., 1959, с.295.