

УДК 541.64:536.4

**ПОДАВЛЕНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ ЛИНЕЙНОГО  
И СПИТОГО ПОЛИЭТИЛЕНА ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ**

*Паушкин Я. М., Лосев Ю. П.,  
Каракозова Е. И., Исаакович В. Н.*

Показано, что щелочные металлы и их гидроокиси являются эффективными ингибиторами крекинга углеводородов и полиуглеводородов. Изучена сравнительная эффективность щелочных металлов и их гидроокисей как ингибиторов термодеструкции полиэтилена исследованы полизифты борной кислоты и двух- и трехатомных фенолов. Стекловолокно, применяемое как наполнитель, содержащее окись натрия и бора, является эффективным термостабилизатором деструкции полиэтилена. Проведены кинетические исследования ингибирования термодеструкции полиэтилена гидроокисью калия и полипирокатехинбаратом. Исследовано ингибирование термодеструкции спицового полиэтилена.

При температурах выше 250° обычные ингибиторы (алкилфенолы, амины) не защищают полимеры, так как они сами разлагаются, образуя активные радикалы, которые инициируют появление новых радикалов и разрушение макромолекул.

Теплостойкость линейного полиэтилена (ПЭ) (деформация под нагрузкой) не превышает 60–75°, спицового – 100–120°. В ненагруженных

изделиях и в виде электроизоляции спицкий ПЭ можно использовать при температурах до 200–250°, если будет обеспечена его защита от термостарения на воздухе. В работе исследовано влияние различных термостабилизаторов на подавление термодеструкции линейного и спицового ПЭ.

Ранее [1–3] было обнаружено, что крекинг низкомолекулярных углеводородов, таких как *n*-гептан, циклогексен, декалин и *n*-декан может быть полностью подавлен при ≈500° в автоклаве в течение нескольких часов в присутствии таких щелочных металлов, как калий, натрий и их гидроокиси. В присутствии этих веществ углеводороды почти сохраняют свою первоначальную чистоту, а в их отсутствие проходит глубокий крекинг с образованием темной смолы

Рис. 1. Зависимость объема  $V$  выделившегося газа в ПЭ при 420° от продолжительности опыта в присутствии KOH (1), NaOH (2), Li(OH) (3) и в отсутствие ингибиторов (4)

и большого количества газообразных продуктов [5] (табл. 1).

Следовательно, углеводороды могут быть достаточно устойчивы при высоких температурах, если не происходят цепные реакции, лавинообразно

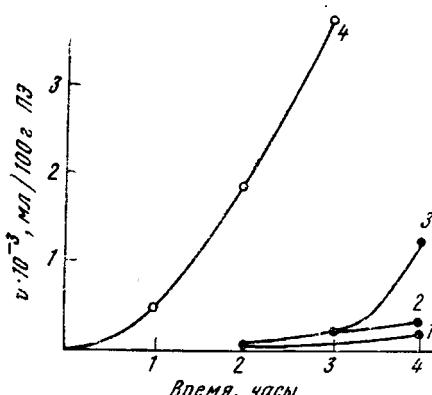


Таблица 1

## Крекинг и подавление крекинга углеводородов

Углеводороды	T, °C	Время контакта, мин.	Ингибитор	Глубина превращения, %
<i>n</i> -Гептэн	500	120 *	—	30
	500	120	KOH	0
<i>n</i> -Гексадекан	600	0,01 **	—	80
	600	0,01	KOH	10
Декалин	700	0,01	—	60
	700	0,01	KOH	0

\* В автоклаве, \*\* в потоке.

Таблица 2

## Подавление термодеструкции ПЭ с различными молекулярными весами

Образец	Исходный $M_{\text{пэ}} \cdot 10^{-3}$	$M_{\text{пэ}} \cdot 10^{-3}$ после деструкции	
		без KOH	с 5 вес.% KOH
ПЭНД	158	21	86
ПЭВД	37,5	13,6	37,6

Таблица 3

## Ингибирование термической деструкции ПЭ щелочными металлами при различных температурах в течение 120 мин. [5, 6]

T, °C	$M_{\text{пэ}} \cdot 10^{-3}$			
	Na	K	в присутствии ингибитора	без ингибитора
380	340	284	263	64
420	284	190	26	6,5
440	75	42	—	Смола
460	10	10	—	Смола

ускоряющие этот процесс. Сами по себе энергии связей органических соединений достаточно велики, чтобы выдерживать тепловое колебание в молекулах при 400–500°.

Так, например, при нагревании одного моля вещества, с  $M=100$ , до 500° подводится около 25 ккал/моль, что значительно меньше энергии связей C–C и C–H.

Для подавления термодеструкции ПЭ использовали вещества, которые дали хороший результат с низкомолекулярными углеводородами. Ниже приведены результаты опытов по термодеструкции ПЭ в области 380–440°, в присутствии KOH, нанесенного на активированный уголь, в количестве 10 вес.% по отношению к ПЭ.

T, °C	380	400	420	440
$M_{\text{пэ}} \cdot 10^{-2}$ с KOH	336	310	280	57
$M_{\text{пэ}} \cdot 10^{-2}$ без KOH	130	75	16	11

Особенно заметно влияние KOH как ингибитора, подавляющего термодеструкцию ПЭ по газообразованию. В этом случае опыты проводили в автоклаве объемом 50 мл, и объем газа измеряли после опыта (рис. 1).

При  $\sim 400^\circ$  ПЭ быстро разрушается с образованием газообразных продуктов и воскообразных веществ, а в присутствии KOH этот процесс подавляется.

Увеличение молекулярного веса вызывает ускорение термодеструкции, что видно из данных по деструкции ПЭ низкого (ПЭНД) и высокого давления (ПЭВД) при  $350^\circ$  в течение 120 мин. (табл. 2).

Термодеструкция полиолефинов при  $350^\circ$  проходит достаточно глубоко. KOH полностью подавляет термодеструкцию ПЭ с  $M=37\,500$  и частично с  $M=158\,000$ . Аналогичный эффект термостабилизации проявляют щелочные металлы (табл. 3).

Подавление разложения ПЭ с  $M=34\,000$  практически наблюдается до  $400^\circ$ . Ингибитором термической деструкции также является аммиак, если

Таблица 4

Влияние стекловолокна (30%) на торможение термодеструкции ПЭ в вакууме в течение 120 мин. [7]

Добавка	$M \cdot 10^{-2}$ при $T, ^\circ\text{C}$		
	350	380	400
Стекловолокно	316	247	146
—	124	73	30

Таблица 5

Влияние полидисульфидов анилина (ПСА) и  $\alpha$ -фенилендиамина (ПФА) на подавление термодеструкции ПЭ с  $M \cdot 10^{-2} = 340$

$T, ^\circ\text{C}$	$M \cdot 10^{-2}$ в присутствии 1%		$M \cdot 10^{-2}$ без ингибитора
	ПСА	ПФА	
350	300	280	140
380	220	190	80
400	96	—	26

опыты проводятся в замкнутом объеме (автоклаве). Так, в течение 240 мин. при  $350^\circ$  молекулярный вес ПЭ без ингибитора снижается от 158 000 до 21 000, т. е. более чем в 7,5 раз, а в присутствии аммиака в этих же условиях остается на уровне 155 500.

В связи с положительным влиянием щелочей, как ингибиторов, подавляющих термодеструкцию, были исследованы стекловолокно и стеклоткань, которые часто используются в качестве наполнителя для полимеров и в частности ПЭ. Стекловолокна имеют заметную щелочность и высокую удельную поверхность, поэтому можно ожидать торможение термодеструкции. В табл. 4 приводятся данные по влиянию стекловолокна (состав, %,  $\text{Na}_2\text{O} - 16,0$ ;  $\text{B}_2\text{O}_3 - 5$ ;  $\text{SiO}_2 - 62,5$ ) на термодеструкцию ПЭ (табл. 4).

Стекловолокно ингибирует термодеструкцию ПЭ до  $350^\circ$ , что может быть учтено при получении стеклонаполненного спитого ПЭ.

В качестве ингибиторов, совмещающихся с ПЭ, были испробованы полиэфиры борной кислоты с двухатомными фенолами, в которых атомы бо-

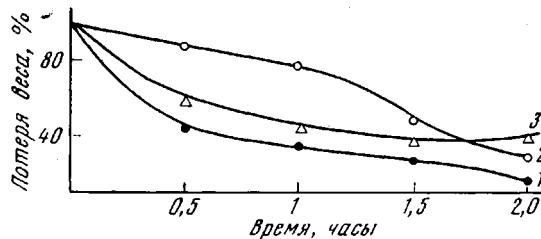
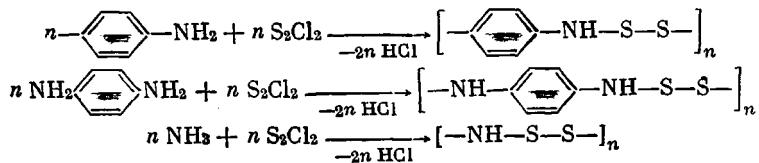


Рис. 2. Относительная потеря в весе исходного ПЭ с  $M=130\,000$  при  $350^\circ$  (1) и в присутствии пирокатехинбората (2) и KOH (3)

ра в сложноэфирной группе защищают фенолы от преждевременного распада, а бор как элемент, способный к образованию координационных соединений, принимая электрон, может реагировать со свободными радикалами.

В качестве ингибиторов термодеструкции были испытаны макромолекулярные стабилизаторы: полисульфиды ароматических аминов и диаминов, а также аммиака, полученные по реакции



В табл. 5 показано влияние этих соединений на термодеструкцию ПЭ в вакууме в течение 120 мин. при 350°.

Из рис. 2 видно, что деструкция ПЭ в присутствии различных стабилизаторов зависит от времени разложения. Наиболее эффективными оказались гидроокись калия, полиэфир борной кислоты с пирокатехином.

По данным изменения потери веса и молекулярного веса была рассчитана зависимость числа разрывов связей  $n$  в макромолекуле ПЭ от времени разложения по формуле

$$n = M_0 \left( \frac{1-\alpha}{P_n} - \frac{1}{P_{n_0}} \right),$$

где  $M_0$  — навеска полимера, осново-моль;  $P_{n0}$  и  $P_n$  — начальная и текущая среднечисленные степени полимеризации,  $\alpha$  — степень деструкции.

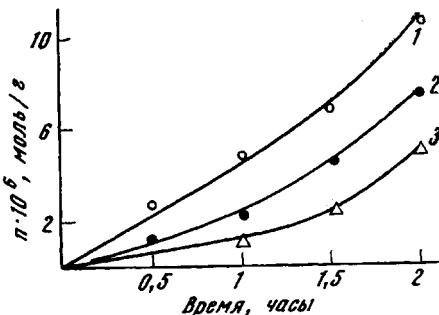


Рис. 3. Зависимость количества разрывов, приходящихся на макромолекулу, от времени деструкции без ПЭ (1) и в присутствии пирокатехинбората (2) и КОН (3).

На рис. 3 показано изменение числа разрывов в ПЭ при 375°.

Найденные константы скорости деструкции ПЭ без термостабилизатора составляли  $6,5 \cdot 10^{-2} \text{ мин}^{-1}$ , с 3% КОН —  $7,88 \cdot 10^{-2} \text{ мин}^{-1}$ . Разветвленность исходного ПЭ по данным ИК-спектроскопии составляла 18,8 СН<sub>2</sub>.

### Таблица 6

## Термодеструкция спичного ПЭ с термоингибитором в зависимости от времени при 350°

Концентрация инициатора, %	Время опыта, мин.			
	120	240	360	600
	Содержание гель-фракции, %			
0	22	30	35	41
1,0	7	9	10	12
2,0	8	12	15	17

групп на 1000 атомов С; после термодеструкции при  $375^{\circ}$  без добавок — 8,8, а с KOH — 2. В этом случае относительно разветвленный ПЭ превращается почти в линейный ПЭ, разветленность его уменьшается почти в 10 раз.

Сшитый ПЭ, получаемый в промышленности вулканизацией перекисью дикумила при 150° выше 250°, подвергался тем же процессам деструкции как и линейный ПЭ с разрывом поперечных спивок и полимерных цепей с изменением молекулярного веса растворимой части полимера.

В качестве ингибитора сшитого ПЭ использовали ПСА, который не препятствовал спивке, но являлся термостабилизатором и ингибитором старения (табл. 6).

ПСА защищает также сшитый ПЭ от термостарения при 150° на воздухе. В этих условиях без ингибитора ПЭ за 75 час. теряет 100% сшитой фазы, а с 0,8% ПСА всего 5%.

Таким образом, осуществлена термостабилизация такого полиуглеводорода, как ПЭ в виде линейных и сшитых макромолекул при 300—400°.

Институт физико-органической химии  
АН БССР

Поступила в редакцию  
6 III 1972

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Я. М. Паушкин, А. В. Топчиев, А. В. Непряхина, П. Г. Апаньев, Н. Н. Димитриевская, Изв. АН СССР, серия химич., 1960, 1838.
2. Я. М. Паушкин, Ю. П. Лосев, П. Г. Апаньев, Нефтехимия, 9, 60, 1969.
3. Я. М. Паушкин, Ю. П. Лосев, П. Г. Апаньев, Изв. АН СССР. серия химич., 1969, 1276.
4. Я. М. Паушкин, Ю. П. Лосев, J. Polymer Sci., C22, 501, 1968.
5. Я. М. Паушкин, Ю. П. Лосев, М. Е. Эляшберг, Высокомолек. соед., Б9, 362, 1967.
6. Я. М. Паушкин, Ю. П. Лосев, Д. М. Бриль, Сб. Новые нефтехимические продукты и процессы, ЦНИИТЭНефтехим, 1971, стр. 37.