

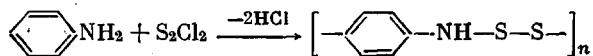
УДК 541.64:536.4

ИНГИБИРОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ
СПИТОГО ПОЛИЭТИЛЕНА**Ю. П. Лосев, Я. М. Паушкин, В. Н. Исакович**

Реакцией конденсации однохлористой серы с рядом ароматических аминов и диаминов, мочевины и аммиака синтезирован новый класс парамагнитных полимеров. Проведена идентификация полиаминодисульфидов и изучен ряд физико-химических свойств. Показано, что полиаминодисульфиды являются термостабилизаторами вулканизованного полиэтилена.

Одним из видов модификации полиэтилена (ПЭ) является его спивание радиационным и химическим методами, что приводит к образованию неплавкой трехмерной структуры. Однако спищый ПЭ подвергается термической деструкции. Поэтому, как и в случае неспищего ПЭ, приходится прибегать к добавке термостабилизаторов.

Термостабилизаторы получали по реакции гетерополиконденсации пирокатехина, *n*-аминофенола с борной кислотой, анилина, *o*-нафтиламина, *n*-фенилендиамина с полухлористой серой, например



В первом случае реакцию проводили в кипящем декалине до прекращения выделения воды, во втором — при 30–50° до прекращения выделения хлористого водорода. Характеристика синтезированных соединений представлена в табл. 1.

Изучение термостабильности на дериватографе фирмы «Паулик» показало, что все они термостабильны на воздухе до 350°.

Таблица 1

Характеристика термостабилизаторов

Соединение	T _{пл} , °C	Элементный состав, %										Мол. вес	
		найдено					вычислено						
		C	H	N	S	B	C	H	N	S	B		
Полианилиндисульфид (ПАДС)	182—189	53,3	4,32	10,03	25,52	—	53,53	4,46	11,3	30,71	—	830	
Поли- <i>n</i> -аминофенилендисульфид (ПААДС)	Не плавится без разложения	41,48	3,42	16,23	36,9	—	42,35	3,53	16,47	37,64	—	—	
Полипирокатехинборат (ППКБ)	53—54	57,93	4,5	—	—	5,8	59,5	4,8	—	—	5,1	0,05 *	
<i>n</i> -Аминофенольборат (ПАФБ)	Не плавится без разложения	59,93	6,05	—	—	3,03	61,21	5,89	—	—	3,27	—	

* Характеристическая вязкость.

Изучение ингибирования термической деструкции проводили на вакуумной установке. Термостабилизатор и спивающий агент (перекись кумиля (ПК)) вводили вальцеванием при 115–120° в течение 15–20 мин. ПЭ с равномерно распределенной ПК и термостабилизатором подвергали спиванию при 180° в течение 20 мин. (оптимальные условия). Введение ингибиторов в незначительной степени препятствовало вулканизации ПЭ (табл. 2). Содержание вулканизующего агента в ПЭ после вулканизации составляло 30%.

Таблица 2

**Ингибирование термической деструкции спитого ПЭ низкой плотности
в вакууме ($8 \cdot 10^{-3}$ torr)**

(Концентрация ингибитора — 1%, время — 120 мин.)

Ингибитор	до прогревания	γ, %			Ингибитор	до прогревания	γ, %				
		после прогревания при $T, ^\circ\text{C}$					после прогревания при $T, ^\circ\text{C}$				
		350	380	400			350	380	400		
ПАДС	84	7	19	63	—	87	22	41	92		
ПААДС	82	12	27	78	Неозон Д	78	—	62	—		
ППКБ	79	15	30	84	Сантоноекс	75	—	49	—		
ПАФБ	83	13	28	81							

Спиртый образец ПЭ с термостабилизатором и без него нагревали в вакууме (10^{-3} torr) при заданной температуре и времени. По окончании опыта определяли процент падения гель-фракции γ кипячением в *n*-ксилоле в течение 1 часа, который рассчитывали по формуле $\gamma = \frac{g_1 - g_2}{g_1} \cdot 100$, где γ — падение гель-фракции, %; g_1 и g_2 — содержание гель-фракции до и после деструкции соответственно.

Как видно из табл. 2, наиболее эффективным термостабилизатором является ПАДС, в присутствии которого γ=7% при 350°, в то время как без стабилизатора — 22%.

Проводили исследование влияния концентрации ПАДС и времени на термическую деструкцию спитого ПЭ (рис. 1, 2).

Изучено влияние времени на изменение прочностных характеристик спитого ПЭ, стабилизированного ПАДС и без стабилизатора. Как видно из табл. 3, при 300° в течение 10 час. в присутствии термостабилизатора прочность при разрыве спитого ПЭ падает всего на 10%.

Таблица 3

Изменение прочностных характеристик спитого ПЭ при термодеструкции в присутствии 1% ПАДС и 300°

Время, часы	Предел прочности при разрыве, кГ/см ²		Относительное удлинение, %		γ, %	
	с ингибитором	без ингибитора	с ингибитором	без ингибитора	с ингибитором	без ингибитора
0	205	192	550	562	0	0
2	201	145	538	478	0	0
4	194	132	526	452	1	7
6	186	116	501	420	2	13
10	182	97	484	257	5	19

Полидисульфиды ароматических аминов и эфиры борной кислоты являются эффективными термостабилизаторами спитого ПЭ, в то время как применяемые в настоящее время стабилизаторы для обычного ПЭ неозон Д и сантоноекс не эффективны, а наоборот, разрушаясь при высоких температурах, являются донорами свободных радикалов и ускоряют термическую деструкцию спитого ПЭ.

Мы полагаем, что ингибирирование термодеструкции спицтого ПЭ ароматическими полиаминдисульфидами и эфирами борной кислоты обусловлено наличием в этих соединениях атомов бора и серы, которые имеют неподеленные пары электронов, способные дезактивировать образующиеся при термодеструкции макрорадикалы и тем самым резко снижать скорость цепной реакции термодеструкции.

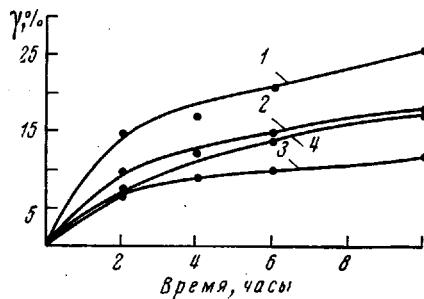


Рис. 1. Влияние концентрации ПАДС на термодеструкцию спицтого ПЭ при 350°: 1 - 0,25%; 2 - 0,50%; 3 - 1,0% и 4 - 2,0% ПАДС

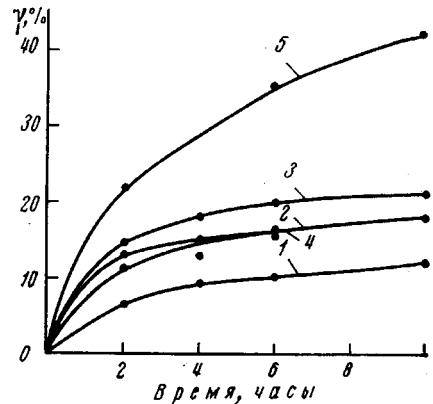


Рис. 2. Влияние времени на ингибирирование термической деструкции спицтого ПЭ при 350° в присутствии 1% ПАДС (1); ППАДС (2); ППКБ (3) и ПАФБ (4); 5 - без ингибитора

Нами было показано, что полидисульфиды ароматических аминов и диаминов обладают парамагнитными свойствами (концентрация парамагнитных частиц 10^{18} - 10^{20} спин/г) с высокой степенью делокализации электронов (ширина сигнала 5-8 э), что делает их подобными поливалентному макрорадикалу и обеспечивает дополнительный стабилизирующий эффект.

Интерес представляли дальнейшие исследования в области синтеза бор- и серосодержащих соединений и их исследование в качестве термостабилизаторов.

Таблица 4

Характеристика термостабилизаторов

Соединение	$T_{пл}$, °C	Элементный состав, %									
		найдено					вычислено				
		C	H	N	S	B	C	H	N	S	B
Полиаминдисульфид (ПАМДС)	185-190	—	1,23	17,4	80,5	—	—	1,27	17,7	81,1	—
Поликарабамиддисульфид	215-220	11,6	4,12	23,0	46,3	—	9,83	4,64	22,0	48,4	—
Политиокарбамиддисульфид	190-195	8,9	1,8	19,2	68,6	—	8,7	1,4	20,3	69,6	—
Полиэтилдиаминдисульфид	150-155	19,5	5,08	23,0	52,4	—	19,7	4,9	23,0	52,5	—
Полиаминборат (ПАМВ)	175-177	—	7,0	66,8	—	25,9	—	2,15	66,7	—	26,2
Поликарабамидборат	180-182	18,9	3,15	44,3	—	9,36	19,6	3,93	44,1	—	8,66
Политиокарбамидборат	84-86	14,8	3,1	34,9	39,7	7,71	15,0	3,12	35,0	40,0	8,88
Полиэтилдиамиンборат	65-67	39,95	9,25	43,7	—	8,62	37,9	9,45	44,1	—	8,75

термостабилизаторов спицтого ПЭ. Термостабилизаторы получали конденсацией треххлористого бора и однохлористой серы с аммиаком, этилендиамином, мочевиной и тиомочевиной.

Характеристика и свойства синтезированных соединений представлены в табл. 4. Изучение термостабильности показало, что они стабильны на воздухе и могут применяться как термостабилизаторы для спицтого ПЭ при высоких температурах.

Таблица 5

Влияние концентрации стабилизатора на ингибицию термической деструкции спичного ПЭ (380° , 120 мин.)

Стабилизатор	Количество стабилизатора, %	$\gamma, \%$	Стабилизатор	Количество стабилизатора, %	$\gamma, \%$
ПАМДС	—	76	ПАМБ	2,0	23
	0,5	56	Поликарбамиддисульфид	1,0	74
	0,75	22	Политиокарбамиддисульфид	1,0	63
	1,0	22	Полиэтилендиаминдисульфид	1,0	59
	2,0	23	Поликарбамидборат	1,0	71
	0,5	49	Политиокарбамидборат	1,0	63
ПАМБ	0,75	28	Полиэтилендиаминборат	1,0	67
	1,0	28			

Термостабилизаторы вводили в ПЭ по методике, описанной выше, а вулканизацию проводили гидронерекисью кумола при 180° в течение 20 мин.

Сравнительная эффективность синтезированных соединений как термостабилизаторов спичного ПЭ приведена в табл. 5. Видно, что наиболее эффективными являются ПАМДС и ПАМБ, в присутствии которых исследовано влияние температуры и концентрации стабилизатора на термическую деструкцию спичного ПЭ.

Как видно из табл. 5 и рис. 3, ПАМБ и ПАМДС эффективны до 380° , оптимальная концентрация термостабилизатора 1,0% в течение длительного времени. Мы полагаем, что ингибиция термической деструкции спичного ПЭ протекает по следующему механизму. В молекулах термостабилизаторов имеются элементы: бор, сера и азот, содержащие неподеленные пары электронов, которые образуют с макрорадикалом ПЭ при термодеструкции малоактивный радикал и тем самым замедляют цепную реакцию термической деструкции спичного ПЭ. Возможен отрыв активного водорода от азота с насыщением радикалов.

Институт физико-органической химии
АН БССР

Поступила в редакцию
21 V 1973

ЛИТЕРАТУРА

- Я. М. Паушкин, Нефтехимическая наука и промышленность, «Наука и техника», 1972, стр. 100.
- Я. М. Паушкин, Ю. П. Лосев, В. Н. Максименко, Докл. АН БССР, 16, 729, 1972.

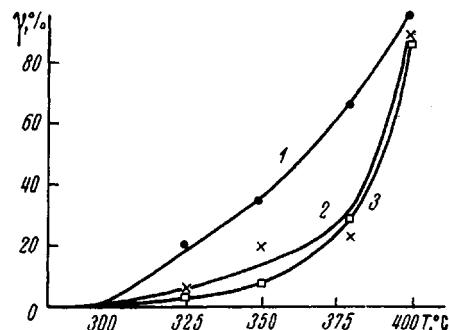


Рис. 3. Влияние температуры на термическую деструкцию спичного ПЭ в отсутствие ингибитора (1) и в присутствии 1% ПАМДС (2) и ПАМБ (3)