

ВЛИЯНИЕ УФ-ОБЛУЧЕНИЯ НА ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНУЮ СТОЙКОСТЬ ПОЛИЭТИЛЕНА, СТАБИЛИЗИРОВАННОГО АНТИОКСИДАНТОМ АМИННОГО ТИПА

Яковлев В. Б., Лицов Н. И., Николаевская В. И.,
Андреев В. Л., Качан А. А.

При фотохимической модификации полиолефиновых пленочных материалов УФ-облучению, как правило, подвергаются пленки, не содержащие стабилизаторов [1, 2]. Однако существенный интерес представляет получение модифицированных и термостабилизированных материалов, что позволяет существенно расширить температурный диапазон их применения.

Важными аспектами фотохимической модификации пленок (сшивания, прививки и т. п.) в присутствии антиоксидантов являются как возможность проведения этого процесса, так и сохранение активности стабилизатора в полимере при его кратковременном УФ-облучении.

В этой связи изучена устойчивость к облучению, сохранение антиокислительных свойств, а также фотопревращения в ПЭ-пленке N,N'-ди(нафтил-2)фенилендиамина-1,4 (диафен НН), являющегося эффективным антиоксидантом ПЭ [3].

Диафен НН (ТУ 6-14-1054-74) без дополнительной очистки вводили в расплав промышленного полимера ПЭНП марки 15803-020 на лабораторном смесителе при 430–440 К. Концентрация амина составляла $(0,3\text{--}1,5)\cdot10^{-2}$ моль/кг ($0,1\text{--}0,5$ вес.%). Пленки толщиной 0,1–0,5 мм прессовали по ГОСТ 16337-77 и облучали суммарным светом ртутно-кварцевых ламп ДРТ-1000. Интенсивность света в области 200–435 нм, определенная актинометрически, составляла $1,6\cdot10^3$ Вт/м². Необходимые участки спектра выделяли стеклянными светофильтрами. Термоокислительную стабильность пленок оценивали по величине периода индукции их окисления τ в статических условиях при 473 К и давлении О₂ 400 ГПа.

При облучении УФ-светом ПЭ-пленки окрашиваются в пурпурный цвет, а в электронном спектре поглощения возникает новая широкая полоса с максимумом 500 нм (рис. 1). Появление новой полосы поглощения сопровождается увеличением τ . Зависимости τ от длительности облучения t (рис. 2), а также накопление окрашенного продукта имеют экстремальный характер. В зависимости от концентрации антиоксиданта и толщины ПЭ-пленки τ достигает максимального значения за 1–5 мин, превышая при этом значение τ необлученных пленок в 1,2–2 раза. При увеличении длительности облучения наблюдается понижение τ , расходование продукта фотоокисления и диафена НН. Тот факт, что рост τ симбатен накоплению окрашенного продукта, позволяет предположить, что фотостимулированное увеличение антиокислительной способности ароматического амина в ПЭ обусловлено либо его синергическим эффектом с продуктом облучения, либо большей ингибирующей способностью последнего.

Окрашенный продукт устойчив во времени, а также к воздействию высоких температур. При комнатной температуре обесцвечивание образцов происходит спустя несколько суток, прогревание вплоть до 523 К не приводит к изменению окраски и спектра поглощения. Опытами установлено, что окраска вызывается светом в области длин волн 200–405 нм, более длинноволновое излучение фотохимически неактивно. Необходимым условием окрашивания ПЭ с диафеном НН и проявления фотостимулированного увеличения τ является наличие кислорода воздуха.

Облучение растворов амина в октане и ацетоне показали, что под действием УФ-света происходит лишь его медленное расходование, без возникновения окраски и новых полос поглощения. Следовательно, в полимерной матрице изменяется направление фотохимической реакции арома-

тического амина, обусловленное, очевидно, стабилизацией промежуточных активных форм или продуктов.

Ароматические амины и диамины — дифениламин, N-метилдифениламин, *n*-фенилендиамин и т. д., как известно, имеют низкие потенциалы ионизации [4] и при УФ-облучении в твердой среде или окислении в растворителях дают одновалентные положительные молекулярные ионы [5], обладающие характеристическими полосами поглощения в видимой области. Появление окраски и соответствующих длинноволновых полос в спектре поглощения наблюдалось также в случае адсорбции ароматических аминов на алюмосиликагеле и обусловлены образованием катион-радикалов аминов в результате переноса электрона на адсорбент [5].

Окраска и видимые полосы обнаруживаются вместе с сильным сигналом ЭПР. Отнесению полосы поглощения 500 нм в нашем случае к кати-

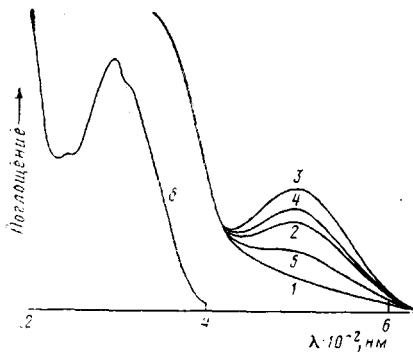


Рис. 1

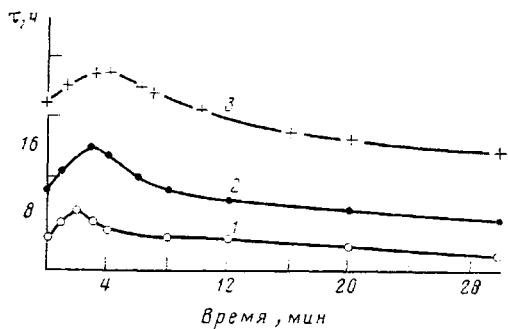


Рис. 2

Рис. 1. Изменение спектра поглощения ПЭ-пленок с диафеном НН при УФ-облучении в течение 0 (1), 1 (2), 2 (3), 5 (4) и 15 мин (5); толщина пленок 0,1 мм, концентрация диафена НН $0,45 \cdot 10^{-2}$ моль/кг. 6 — спектр поглощения ПЭ-пленки, содержащей $0,3 \cdot 10^{-2}$ моль/кг диафена НН, толщиной 0,03 мм

Рис. 2. Зависимость периода индукции окисления ПЭ-пленок толщиной 0,1 мм от времени УФ-облучения при начальных концентрациях диафена НН 0,3 (1), 0,9 (2) и $1,5 \cdot 10^{-2}$ моль/кг (3). 473 К

он-радикалу диафена НН противоречит отсутствие сигнала ЭПР, а также электронофильных центров в ПЭ. Наиболее вероятно образование при УФ-облучении диафена НН в ПЭ его карбониевого катиона, для которого характерно наличие окраски и отсутствие сигнала ЭПР [6]. Фотопротонизация ароматического амина происходит, очевидно, при его взаимодействии с окисленными группами ПЭ, образующимися при УФ-облучении. Отсутствие окрашивания в бескислородной среде, а также его ускорение в присутствии добавок окисленного ПЭ являются подтверждением этого предположения. ИК-спектроскопически было определено, что во время кратковременного облучения (2–5 мин) превращается не более 7–10% диафена НН. Фотопроцесс идет в основном в поверхностном слое 0,05–0,12 мм при изменении концентрации от $1,5 \cdot 10^{-2}$ до $0,3 \cdot 10^{-2}$ моль/кг. Протеканию фотопревращений диафена НН в более глубочных слоях препятствует интенсивное окрашивание образцов образующейся протонированной формой.

Таким образом, диафен НН в отличие от алкилзамещенных фенолов [7] является более светостойким стабилизатором окисления ПЭ, эффективность которого во время кратковременного УФ-облучения возрастает за счет, очевидно, синергического эффекта с образующимися протонированными молекулами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Качан А. А., Шрубович В. А. Фотохимическое модифицирование синтетических полимеров. Киев, 1973. С. 159.
2. Ануфриев В. А., Качан А. А., Лицов Н. Н. // Пласт. массы. 1985. № 4. С. 45.
3. Химические добавки к полимерам. М., 1981. С. 30.
4. Вилесов Ф. И. // Успехи физ. наук. 1963. Т. 81. № 3. С. 669.
5. Теренин А. Н. Избранные труды. Т. 3. Спектроскопия адсорбированных молекул и поверхностных соединений. Л., 1975. Т. 252, 295.
6. Теренин А. Н. // Проблемы кинетики и катализа. 1967. Т. 12. № 1. С. 27.
7. Шляпинтох В. Я. Фотохимические превращения и стабилизация полимеров. М., 1979. С. 305.

Институт физико-органической химии и углехимии АН УССР

Поступила в редакцию
30.XII.1987

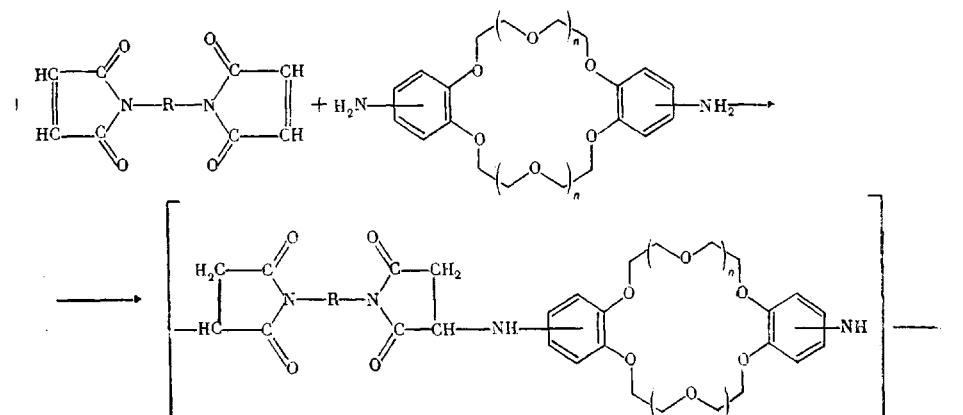
УДК 541.64:542.954

НОВЫЕ ПОЛИМЕРЫ С КРАУН-ЭФИРНЫМИ ГРУППИРОВКАМИ

Ергожин Е. Е., Курманалиев М., Дюсебаев Х. А.,
Хазренова Г. Г.

Полимеры с краун-эфирными группировками способны селективно связывать катионы щелочных и щелочноземельных металлов и являются также эффективными катализаторами межфазного переноса [1].

В настоящем сообщении описан синтез и представлены результаты исследования новых полимеров на основе N,N'-бис-малеимидов и диаминодибензокраун-эфиров. Миграционная сополимеризация мономеров протекает по схеме



где R = -C6H4-CH2-C6H4-; -C6H4-O-C6H4-; -C6H4-SO2-C6H4-;
-C6H4-; -C6H4-C6H4-; $(CH_2)_m -$; $m = 2, 6$; $n = 1, 2$.

Реакция протекает путем присоединения концевых аминогрупп диаминодибензокраун-эфира по двойной углерод-углеродной связи бис-малеимида.

Диаминодibenzo-18-краун-6 (ДБК-1) и диаминодibenzo-24-краун-8 (ДБК-2) получали по методикам работ [2, 3]. N,N'-бис-малеимиды получали по аналогии с методикой работы [4], т. пл. N,N'-(4,4'-дифенилметан)-бис-малеимида (ДМБИ) 158°, т. пл. N,N'-(4,4'-дифенилсульфон)-бис-малеимида (ДСБИ) 251°, т. пл. N,N'-(4,4'-дифенилок-