

УДК 541(14+64):546.22

© 1991 г. П. В. Замотаев, З. О. Стрельцова

**СТАБИЛИЗАЦИЯ ПЛЕНОК ПОЛИЭТИЛЕНА  
ФОТОХИМИЧЕСКИМ СПИВАНИЕМ В ПРИСУТСТВИИ  
МОНОХЛОРИСТОЙ СЕРЫ И ХЛОРИСТОГО  
СУЛЬФУРИЛА**

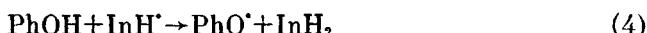
В работе изучена термостабильность ПЭНП-пленок, спищих фотохимически в присутствии моноклористой серы или хлористого сульфурила с использованием в качестве антиоксидантов Irganox 1076, Фенозан 23, ФАУ-13, Irganox В 225, Диафен НН. Показано, что наличие фотоинициатора существенно ускоряет процесс расходования антиоксидантов при экспонировании пленок УФ-светом. Образующиеся фотопродукты обеспечивают практически неизменную термостабильность спищих образцов в течение 1 года. При использовании в качестве фотоинициатора моноклористой серы термостабильность пленки в процессе спивания после снижения на начальном этапе начинает возрастать. В результате удается получить материалы с содержанием 80–90%-гель-фракций, характеризующиеся индукционным периодом, не уступающим, а нередко и превышающим в несколько раз, значения для необлученных образцов.

Известно, что спивание ПЭ под действием УФ-света протекает с высокой эффективностью, если в качестве инициаторов применять моноклористую серу (МС) [1] или хлористый сульфурил (ХС) [2]. При использовании в таких материалах фенольных антиоксидантов (АО) в качестве термостабилизаторов необходимо учитывать, что действие УФ-света может вызвать не только прямой фотолиз АО [3], но и его расходование в фотоинициированных радикальных процессах и в реакциях с фотопродуктами инициаторов [4].

Проведенные ранее исследования показали, что при фотолизе фенольных АО в ПП и в ряде других полимеров образуются преимущественно хиноидные пероксины [3, 5]. Они возникают при взаимодействии феноксильных радикалов с молекулами кислорода или пероксидными радикалами. Фенольные радикалы накапливаются преимущественно в реакциях



При введении в пленку фотовосстанавливающихся инициаторов типа ароматических кетонов или хинонов скорость расходования фенольных АО существенно увеличивается [4]. По-видимому, это является следствием участия лабильных атомов водорода гидроксильной группы фенолов в реакциях с молекулами инициатора в триплетном состоянии или семихионными радикалами – первичными продуктами фотовосстановления:



В результате этих процессов термическая стабильность пленки после экспонирования УФ-светом существенно снижается. В настоящей работе был осуществлен поиск сочетаний фотоинициатор – АО, использование которых позволило бы получить ПЭ материалы с высокой плотностью спивания и термостабильностью. Основанием для использования в качестве фотоинициаторов ХС и МС явилось предположение о том, что некоторые реакции их фотопродуктов с АО могут привести к модификации последнего с сохранением стабилизирующей способности.

Таблица 1

Изменение индукционных периодов ПЭ-пленок, содержащих различные АО, в результате УФ-облучения

Термостабилизатор	Время облучения, мин					
	0	3	6	9	12	20
Irganox 1076	10,0	6,5	5,0	4,25	4,0	3,5
Фенозан 23	12,2	8,0	6,0	4,5	3,8	3,5
ФАУ-13	18,1	14,0	12,6	11,2	10,2	9,1
Irganox В 225	8,6	5,0	4,5	4,0	3,0	3,0
Диафен НН	9,6	11,0	9,0	8,0	7,0	6,0

Таблица 2

Выходы гель-фракции и индукционные периоды при УФ-облучении ПЭ-пленок, содержащих ХС и АО

Термостабилизатор	Сорбция 24 ч облучение 3 мин		Повторная сорб- ция 24 ч, облучение 3 мин		Третья сорб- ция 24 ч, облучение 3 мин		Четвертая сорб- ция 48 ч, облучение 3 мин	
	гель- фрак- ция, %	инду- кционный период, ч	гель- фрак- ция, %	инду- кционный период, ч	гель- фрак- ция, %	инду- кционный период, ч	гель- фрак- ция, %	инду- кционный период, ч
Irganox 1076	47,3	0,25	65,9	0,20	75,3	0,16	86,5	0,16
Фенозан 23	36,1	2,5	54,0	1,5	63,2	0,5	82,1	0,5
ФАУ-13	40,1	5,5	56,8	4,5	61,5	2,0	81,3	1,5
Irganox В 225	42,5	13,0	59,2	8,0	68,1	4,0	80,1	2,5
Диафен НН	40,5	2,5	58,2	2,0	68,2	2,5	82,2	1,5
	38,7	2,5	60,3	2,0	71,1	2,5	85,0	2,0

Объектом исследования служил ПЭНП марки 15803-020 с плотностью 917 кг/м<sup>3</sup>, среднечисленной молекулярной массой  $9,2 \cdot 10^3$ , кристалличность составляла 38–40% (по данным ДСК). Из фенольных АО использовали октадецил-(3,5-ди-трит-бутил-4-оксифенил)пропионат (Irganox 1076 производства фирмы CIBA-GEIGY); пентаэтилтрил – тетракис-[3-(3,5-ди-трит-бутил-4-оксиденил)пропионат] (Фенозан 23); 1-(3',5'-ди-трит-бутил-4'-оксифенилпропио-гидразидо)-4-(3',5'-ди-трит-бутил-4' - оксифенил-этил)-1,2-дигидро-1,5,2,3-фосфаоксидиазол (ФАУ-13).

Для сравнения также использовали Irganox В 225 (CIBA-GEIGY), являющийся смесью Irganox 1010 (аналог Фенозана 23) и три-(2,4-ди-трит-бутил-фенил)fosфита (Irgafas 168) в весовом соотношении (1:1), ди-β-нафтил-п-фенилендиамин (Диафен НН). АО в концентрации  $8 \cdot 10^{-3}$  моль/кг вводили в ПЭНП на лабораторном смесителе при 140° и давлении  $5 \cdot 10^6$  Па. Фотоинициаторы очищали согласно описанным ранее методикам МС [6], ХС [7] и сорбировали из паровой фазы при комнатной температуре. Пленки с сорбированным инициатором облучали полным светом лампы ДРТ-1000 на расстоянии 18 см при 25°. Содержание гель-фракции определяли с погрешностью  $\pm 3\%$  экстрагированием образцов в кипящем *м*-ксилоле с однократной заменой растворителя в течение 8 ч в присутствии антиоксиданта – Диафена НН. Изменения в электронных спектрах облучения образцов контролировали на спектрофотометре СФ-26, а в ИК-спектрах – на приборе «Specord M-80». Термостабильность образцов оценивали по скорости поглощения кислорода при  $200 \pm 2^\circ$  ( $p_{O_2} = 40$  КПа) на окислительной установке [8]. Для различных композиций определяли индукционный период ( $t_{ind}$ ) по времени, необходимому для поглощения 0,05 моль  $O_2$  на 1 кг полимера. Для сравнения использовали АО пленки ПЭ, фотоинициированное сшивание которых было инициировано ксантоном (КС), введенным в расплав полимера [4].

Установлено, что индукционный период ПЭ-пленок, содержащих АО фенольного типа, монотонно снижается под действием УФ-света (табл. 1). Кратковременное экспонирование композиций с Диафеном НН несколько увеличивает их термостабильность. Это увеличение связывают с синергическим действием Диафена НН и его протонированных молекул [9]. При более длительном облучении  $t_{ind}$  начинает снижаться.

Сорбция ХС с последующим облучением в ПЭ-пленках приводит к их сшиванию и прививке значительного количества фотопродуктов инициатора (табл. 2). Привес в пленках после сорбции в течение 24 ч, облучения (3 мин) и вакуумирования (2 ч) составил 1,7%, что только на 20–30% меньше количества сорбата, зафиксированного до облучения. В дальнейшем при повторении циклов сорбция – облучение вес пленки увеличивается

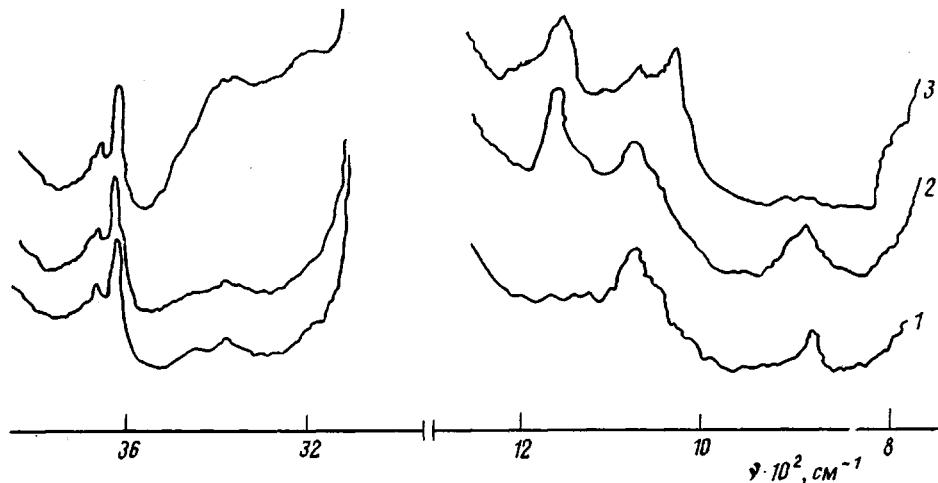
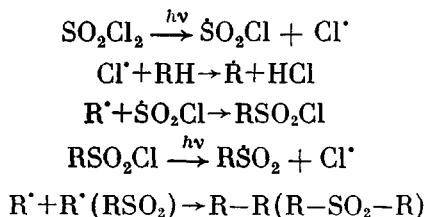


Рис. 1. ИК-спектры ПЭ-пленок: 1 – исходная; 2 – пленка насыщенная в течение 24 ч парами ХС с последующим облучением 3 мин; 3 – та же пленка, прогретая в течение 1 мин при 120°

ется практически линейно до 9–10%, а затем выход привитых продуктов несколько уменьшается. В ИК-спектрах пленок (рис. 1) проявляются полосы, которые можно отнести к колебаниям сульфохлоридных ( $1170 \text{ см}^{-1}$ ) и сульфиновых групп ( $1150 \text{ см}^{-1}$ ). Степень хлорирования, качественно характеризующаяся повышением интенсивности колебаний C – Cl в области  $700$ – $650 \text{ см}^{-1}$ , относительно невелика. Наиболее вероятная схема фотопревращения ХС в ПЭ включает следующие стадии [2]:



При нагревании такой пленки до температуры выше 100° наблюдается ее потемнение (при степени прививки более 5% пленка после нагревания становится черной), появляется хрупкость, однако гель-фракция практически не меняется. Среди происходящих при нагревании процессов можно предположить образование сопряженных двойных связей (рост поглощения в области 1000–1200 и 3200–3500  $\text{cm}^{-1}$  в ИК-спектрах (рис. 1)).

Термостабильность чистых ПЭ-пленок, спитых в присутствии ХС, находится на уровне исходных материалов, а содержащих различные АО – резко снижается (табл. 2) в течение первого этапа облучения (Диафен НН) или последовательно (фенольные АО). Кроме того,  $\tau_{\text{ннд}}$  в облученных пленках сохраняются практически без изменений в течение года (рис. 2, а). Выходы гель-фракции в пленках, содержащих АО, несколько уменьшаются, но тем не менее достигают высоких значений в результате повторных облучений (табл. 2).

Механизм фотопревращения МС в ПЭ до настоящего времени не являлся предметом специального исследования. В газовой фазе и в растворителях [10, 11] оно протекает путем распада молекулы по самой слабой связи ClS–SCl (энергия связи 153 кДж). Радикалы SCl взаимодействуют через ряд последовательных темновых стадий с МС, образуя  $S_2$  и  $SCl_2$ . Параллельно  $SCl$  фоторазлагается на атомы серы и хлора. По-видимому, не менее сложный набор реакций имеет место и при действии УФ-света на МС в ПЭ-матрице. В частности, удалось наблюдать образование неустойчивого в вакууме продукта, имеющего максимумы в электронном спектре

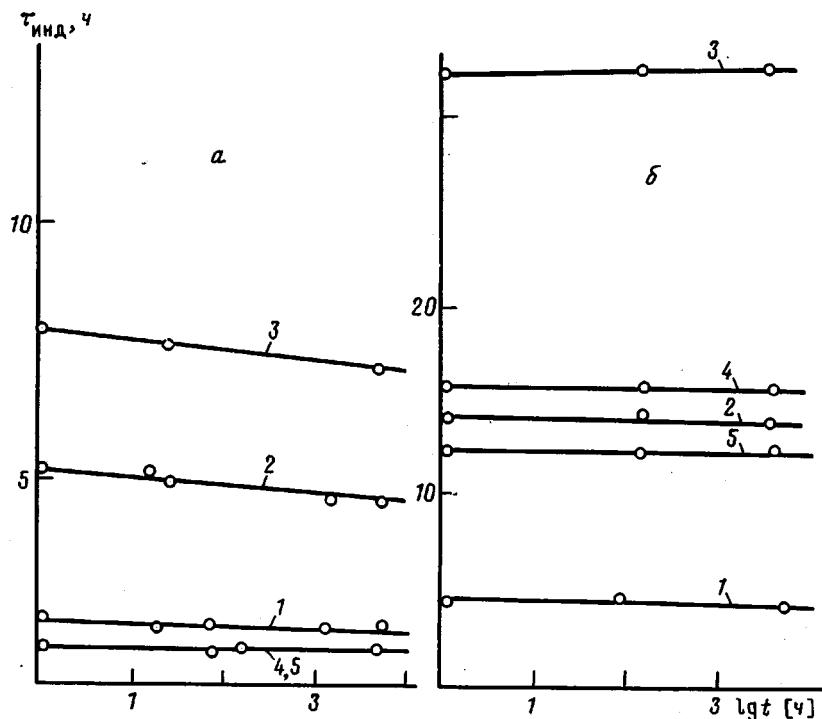
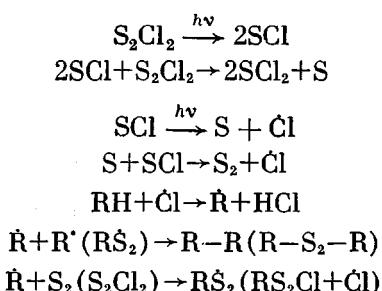


Рис. 2. Зависимость индукционного периода от времени хранения ПЭ-пленок, фотохимически спищих в присутствии ХС (а) или МС (б) при использовании в качестве термостабилизаторов Irganox 1076 (1), Фенозана 23 (2), FAU-13 (3), Irganox B 225 (4) и Диафена НИ (5)

поглощения при 400 и 420 нм, сходные с поглощением SCl [10]. Дальнейшее экспонирование пленки светом длиной волны  $\lambda > 400$  нм, не поглащающимся МС, ускоряет разложение этого неустойчивого продукта и приводит к увеличению содержания гель-фракции в ПЭ-пленке. Снижение плотности потока при сохранении общего количества поглощенных квантов УФ-света приводит к уменьшению выхода гель-фракции, что свидетельствует об участии фотохимических реакций неустойчивого, вероятно SCl, в инициировании процесса спшивания. Сшивание сопровождается последовательным увеличением веса пленки пропорционально временем сорбции и облучения УФ-светом. В ИК-спектрах пленок, облученных в присутствии МС, наблюдается слабая полоса, соответствующая колебаниям межцепенных мостиков из атомов S ( $960 \text{ см}^{-1}$ ) и сульфоокисей ( $1070 \text{ см}^{-1}$ ), интенсивность последней возрастает при нагревании пленок на воздухе. Если такую пленку после облучения прогреть в изопропанольном растворе KOH, то возникают широкие интенсивные полосы с максимумами в районе  $1130$ – $1140$  и  $1010 \text{ см}^{-1}$ . В указанной области поглощают эфиры сульфиновых кислот и сульфоновые кислоты. На основании этих, а также литературных [6, 10, 11] данных можно предложить следующую схему основных фотохимических и темновых превращений МС в ПЭ:



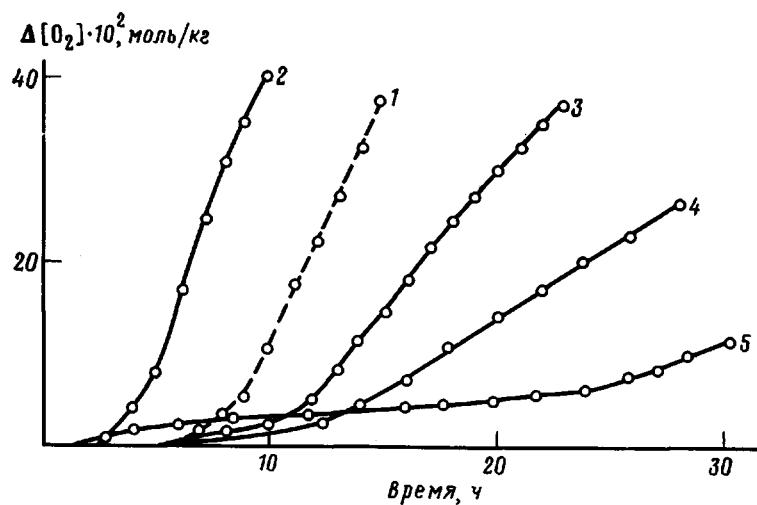


Рис. 3. Зависимость количества поглощенного кислорода от времени окисления ПЭ, содержащего  $8 \cdot 10^{-3}$  моль/кг Фенозана 23, спицтого (1) и спицтого в присутствии МС до содержания гель-фракции 40,2 (2); 60,2 (3); 72,5 (4) и 86,3% (5)

МС и образующиеся при его фотолизе S и S<sub>2</sub> являются активными ловушками радикалов. Их взаимодействие с алкильными макрорадикалами ПЭ может приводить к образованию сульфидных мостиков или привитых групп.

Пленки в процессе спицования фотоиницированного МС приобретают термическую стабильность наряду с высокими выходами гель-фракции (табл. 3). Если ПЭ содержит добавки АО, то после первого облучения наблюдается резкое снижение значений индукционных периодов, а затем они начинают повышаться и замедляется скорость поглощения кислорода на быстрой стадии окисления (рис. 3). Процесс увеличения термостабильности в процессе спицования пленок в присутствии МС характерен как для фенольных, так и для аминных АО (табл. 2). Относительные значения индукционных периодов за три цикла сорбция — спицование, последующие первому облучению, возрастают в 3,5–8 раз. Более того, длительное хранение таких пленок не приводит к потере ими антиокислительной устойчивости (рис. 2, б).

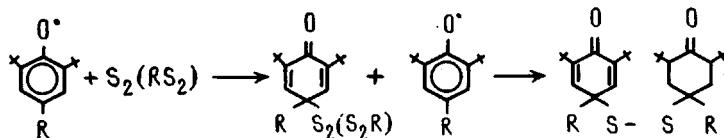
Для сравнения изучены изменения индукционных периодов ПЭ-пленок, спицтых при использовании в качестве фотоинициатора КС. В последнем случае в результате выпотевания концентрация неизрасходованного термостабилизатора снижается до предела совместимости [12] и т<sub>инд</sub> пленки уменьшается до 0,3 (Irganox 1076) – 4 ч (ФАУ-13). Сохранение

Таблица 3

Выходы гель-фракции и индукционные периоды при УФ-облучении ПЭ-пленок, содержащих МС и АО

Термостабилизатор	Сорбция 24 ч		Повторная сорбция 24 ч, облучение 3 мин		Третья сорбция 24 ч, облучение 3 мин		Четвертая сорбция 48 ч, облучение 3 мин	
	гель-фракция, %	индукционный период, ч	гель-фракция, %	индукционный период, ч	гель-фракция, %	индукционный период, ч	гель-фракция, %	индукционный период, ч
Irganox 1076	60,2	1,0	73,3	1,5	81,4	2,2	88,2	3,0
Фенозан 23	42,1	1,5	60,2	3,0	72,5	4,0	86,3	6,6
ФАУ-13	40,2	4,5	61,2	12,0	70,1	14,5	84,0	21,5
Irganox B 225	45,6	14,0	67,8	18,5	76,2	33,5	87,2	>50
Диафен НН	27,9	3,0	56,3	9,5	71,5	16,3	83,1	24,0
	—	2,5	30,0	6,5	38,3	12,5	48,2	20,0

термостабильности ПЭ-пленок, фотохимически спищих в присутствии МС или ХС, свидетельствует об эффективной прививке молекул АО. По-видимому, уменьшение выходов гель-фракций в присутствии АО является в основном следствием конкуренции процессов их прививки с рекомбинацией макрорадикалов (табл. 2, 3). Можно предположить, что феноксильные радикалы, образующиеся в результате фотохимических и темновых реакций фенольных АО, взаимодействуют с фотопродуктами МС или ХС аналогично тому, как они взаимодействуют с  $O_2$  или  $\dot{R}O_2$  [3, 15]. Например,



Эти соединения, а также образующиеся при спшивании алифатические сульфиды могут действовать в качестве стабилизаторов, обеспечивающих разрушение гидроксипероксидов на нерадикальные продукты, окисляясь в свою очередь до сульфидов и сульфоксидов [14] (что подтверждается данными ИК-спектроскопии). Известно, что смеси этих соединений с фенольными или аминными АО, обрывающими цепи окисления, могут проявлять синергическое действие [14]. Стабильность таких систем при длительном хранении обусловлена прививкой АО. Стабильны и ПЭ-композиции, спищие в присутствии ХС, однако в образующихся соединениях сера уже окислена и не способна участвовать в разложении гидропероксидов.

Таким образом, фотоинициированное монохлористой серой спшивание ПЭ-пленок, содержащих фенольные, аминные и смешанные фенольнофосфитные АО, позволяет получать материалы с высокой плотностью спшивки (до 90% гель-фракции) и значительной, но уменьшающейся во времени термоокислительной стабильностью.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Willski H. // Kunststoffe. 1962. B. 52. № 8. S. 471.
2. Негеевич Л. А., Стрельцова З. О. // Укр. хим. журн. 1983. Т. 49. № 16. С. 650.
3. Самсонова Л. В., Шляпинтох В. Я., Ершов В. В. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 1. С. 209.
4. Замогаев П. В., Митюхин О. П., Стрельцова З. О., Глушкова Л. В., Иофис Л. И. // Пласт. массы. 1989. № 4. С. 56.
5. Карпухин О. Н., Слободецкая Е. М. // Высокомолек. соед. Б. 1977. Т. 19. № 3. С. 488.
6. Tanner D. D., Brownlee B. J. // Canad. J. Chem. 1973. V. 51. № 20. P. 3366.
7. Nagai T., Nishitomi K., Tokura N. // Bull. Chem. Soc. Japan. 1967. V. 40. № 5. P. 1183.
8. Тюленева В. Б. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 11. С. 2286.
9. Яковлев В. Б., Лицов Н. И., Николаевская В. И., Андреев В. Л., Качан А. А. // Высокомолек. соед. Б. 1988. Т. 30. № 11. С. 812.
10. Donovan R. J., Husain D., Jackson P. J. // Trans. Faraday Soc. 1968. V. 64. № 7. P. 1798.
11. Sowder R. G., Davidson N. // J. Amer. Chem. Soc. 1956. V. 78. № 7. P. 1291.
12. Billingham N. C. // Makromolek. Chem. Macromolec. Symp. 1989. V. 27. P. 187.
13. Pospisil J. // Polymer Degrad. Stab. 1988. V. 20. № 2. P. 181.
14. Al-Malaika S., Scott G. // Degradation and Stabilization of Polyolefines/Ed. by Allen N. S. L., 1983. P. 247.

Институт биоорганической химии  
и нефтехимии АН УССР

Поступила в редакцию  
26.06.90

P. V. Zamotaev, Z. O. Strel'tsova

STABILIZATION OF POLYETHYLENE FILMS BY PHOTOCHEMICAL  
CROSSLINKING IN THE PRESENCE OF SULFUR MONOCHLORIDE  
AND SULFURYL CHLORIDE

S u m m a r y

Thermal stability of LDPE films crosslinked photochemically in the presence of sulfur monochloride or sulfuryl chloride using Irganox 1076, Phenozone 23, FAU 13, Irganox B 225, Diaphen NN as antioxidants has been studied. Presence of an photoinitiator accelerates essentially the antioxidants consumption when exposing of films with UV-light. Forbed photoproducts provide the practically constant thermal stability of crosslinked samples during one year. When using sulfur monochloride as a photoinitiator thermal stabiliof a film during crosslinking after decrease on the initial stage begins to increase. As a result one can obtain materials containing 80-90% of the gel fraction characterized by the induction time of the same order or by several fold exceeding the values for nonirradited samples.