

## СИНТЕЗ И ПРИМЕНЕНИЕ СТАБИЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ ПРИРОДНЫХ ПОЛИМЕРОВ, ДЛЯ ЗАМЕДЛЕНИЯ ПРОЦЕССА ФОТОДЕСТРУКЦИИ ПОЛИЭТИЛЕНОВЫХ ПЛЕНОК

**Мамура Касимовна Абдумавлянова**  
([mamura.abdumavlyanova.63@mail.ru](mailto:mamura.abdumavlyanova.63@mail.ru)),

**Абдулахат Туропович Джалилов**  
([abdulaxat\\_akademik@mail.ru](mailto:abdulaxat_akademik@mail.ru)),

**Асрор Ҳасанович Мардонов**  
([asror\\_mardonov@mail.ru](mailto:asror_mardonov@mail.ru))

*Ташкентский химико-технологический институт*

### **АННОТАЦИЯ**

*Получены полимерные фотостабилизаторы на основе химически модифицированного природного полимера лигнин. Изучены процессы фотостабилизации полиэтиленовой пленки при применении её в теплицах, что дало положительные результаты. В образцах пленки, содержащей фотостабилизатор СЛ-3, после облучения наблюдается незначительное снижение прочностных показателей при сохранении других физикохимических и эксплуатационных свойств. Пленка, содержащая фотостабилизатор СЛ-6 и промышленный фотостабилизатор Тинувин-622, после облучения относительно прочная, явно выраженных признаков разрушения на ней не наблюдается, только незначительно изменились ее механические свойства.*

**Ключевые слова:** *природного полимера, лигнин, химическая модификация, фотостабилизатор, полиэтиленовой пленок.*

### **ABSTRACT**

*Polymer photostabilizers based on the chemically modified natural polymer lignin have been obtained. The study process photostabilization polyethylene film for use in greenhouses it gave positive results. In film samples containing the SL-3 photostabilizer, after irradiation, a slight decrease in strength indicators is observed while maintaining other physicochemical and operational properties. The film containing the SL-6 photostabilizer and the Tinuvin-622 industrial photostabilizer is*

*relatively strong after irradiation, there are no obvious signs of destruction on it, only its mechanical properties have changed slightly.*

**Keywords:** *natural polymer, lignin, chemical modification, photostabilizer, polyethylene films.*

**ВВЕДЕНИЕ.** Увеличение производства синтетических полимеров, расширение областей их применения и рост стоимости сырья делает все более важной задачу изготовления полимеров, устойчивых к действию внешних факторов, среди которых одним из наиболее существенных является солнечный свет, этими требованиями практики определяется актуальность изучения механизма действия светостабилизаторов и их смесей при фотоокислении полимеров.

В качестве фотостабилизаторов, действующих по данному механизму, были использованы синтезированные фотостабилизаторы, полученные нами на основе природных полимеров.

В связи с этим исследовали фотостабилизирующие свойства синтезированных фотостабилизаторов. Эффективность соединений СЛ-1, СЛ-2, СЛ-3, СЛ-4, СЛ-5 и СЛ-6 оценивали в сравнении с таким известным фотостабилизатором, как Тинувин-622.

Была изучена фотодеструкция полимерных композиционных материалов на основе ПЭ марки F-0120 ПЭНП с добавлением различных фотостабилизаторов. С полученными образцами пленок были проведены два эксперимента: первый эксперимент проводили в течение 6 часов, после чего были определены прочностные характеристики полимерных композиционных материалов. Результаты исследований показали, что исследуемые образцы, в среднем, на 90% сохранили первоначальную прочность. У образцов полиэтилена, обработанных фотостабилизатором СЛ-4, показатели прочности на разрыв и относительное удлинение снизились, при визуальном наблюдении обнаружены сильно выраженные трещины и по всей поверхности появились разрывы неправильной формы. Это можно объяснить

тем, что образец №4, содержащий полимер СЛ-4, поглощает поступающую энергию солнечного света, но не может вывести обратно эту энергию и поэтому не защищает полиэтиленовую пленку от деструкции, тем самым не оправдывает свои фотостабилизирующие свойства.

### **ЛИТЕРАТУРА И МЕТОДОЛОГИЯ:**

Наиболее предпочтительным воздействием на полимер, вызывающим его деструкцию, является УФ-излучение. Фотодеструкция протекает при относительно низкой температуре, ускоряется при ее повышении и в присутствии кислорода. С учетом того, что УФ-излучение максимально воздействует на тонкие поверхностные слои полимера, скорость деградации пленок определяется именно устойчивостью к этому воздействию. Ранее на примере композитных полипропиленов установлено, что одновременное освещение УФ светом и термообработка существенно изменяют их вязкость, хрупкость, вызывают растрескивание и повышают чувствительность к дальнейшей микробной атаке.

В образцах пленок, содержащих только полиэтилен, после облучения обнаружены два разных дефекта: образец потерял исходную форму, и в нем появилось отверстие,

В образцах пленки, содержащей фотостабилизатор СЛ-3, после облучения наблюдается незначительное снижение прочностных показателей при сохранении других физикохимических и эксплуатационных свойств.

Экспериментальная часть: Пленка, содержащая фотостабилизатор СЛ-6 и промышленный фотостабилизатор Тинувин-622, после облучения относительно прочная, явно выраженных признаков разрушения на ней не наблюдается, только незначительно изменились ее механические свойства. Образцы, содержащие фотостабилизаторы СЛ-1, СЛ-2 и СЛ-5, после облучения остались относительно прочными, явно выраженных признаков разрушения не наблюдается, механические свойства пленок не изменились, что подтверждает эффективность добавок, которые положительно влияют на фотодеструкцию.

На основании результатов исследований построена временная зависимость прочности полиэтиленовой пленки. На рис.1 показана зависимость разрывного напряжения от времени облучения УФ-светом композиций. Как показали исследования, действие УФ-света приводит к уменьшению прочности, в несколько меньшей степени влияя на деформационные свойства. При этом действие облучения часто носит критический характер. До определённого момента прочность не изменяется, затем происходит резкое падение прочности. Результаты эксперимента приведены в рис. 1 и 2.

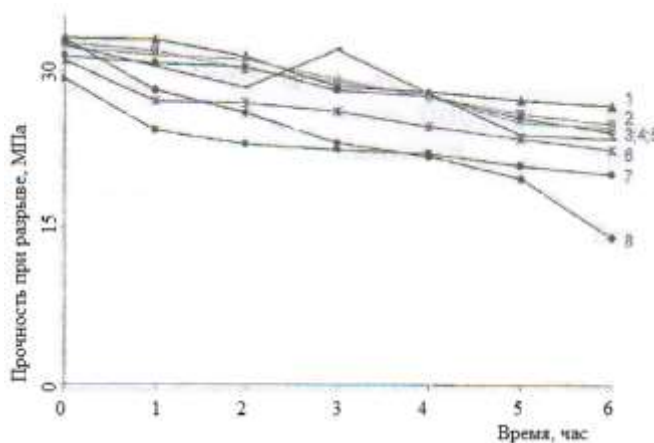


Рис.1. Зависимость разрушающего напряжения от времени облучения ПЭ-пленки: (1) Образец №1; (2) Эталонная (Тинувин-622); (3) Образец №5; (4) Образец №2; (5) Образец №6; (6) Образец №3; (7) Образец №4; (8). Эталонная (ПЭ нестабилизированный)

Из рис. 1 видно, что после УФ- излучения на начальном этапе (примерно до 1 час.) у образцов №1; №2; №5 и Тинувин-622 показатель прочности не снижается. А в Образцах №3 и №4 произошло резкое снижение прочности при разрыве. При дальнейшем облучении от 2 до 6 часов в образцах №3 и №4 этот показатель оставался неизменным. В образцах №1; №2; №5 и Тинувин-622 предел прочности при растяжении постепенно понижался в течение примерно 5 часов, после чего этот показатель остался неизменным.

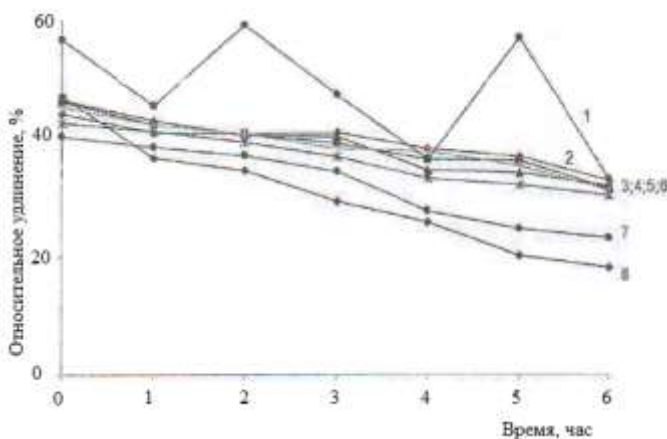


Рис. 2. Зависимость относительного удлинения от времени облучения ПЭ-пленок: (1) Образец №6; (2) Образец №2; (3) Образец №2; (4) Эталонная (Тинувин-622); (4) Образец №1; (6) Образец №3; (7) Образец №4; (8) Эталонная (ПЭ нестабилизированный).

### ОБСУЖДЕНИЯ:

Это можно объяснить тем, что полимерные фотостабилизаторы, влияющие на первичные фотохимические процессы, сильно поглощают свет, и эти же процессы тормозят полимеры, способные тушить возбужденные состояния ненасыщенных групп в молекулах на основе полимеров или примесей по механизму переноса энергии или электрона, поглощающие солнечный свет, и активнее функционируют на соединения ПЭ пленки и защищают её от деструкции. У образца №6 изменение прочности происходит неравномерно, действие момента прочности заметно снизилось в первый час облучения. У ряда композиций наблюдается даже возрастание прочности, благодаря эффекту сшивания, затем происходит резкое падение прочности. Уже после 3-5 часов облучения УФ-светом видно опять снижение данного показателя прочности, затем после 5 часов облучения УФ-светом видно, что прочность образцов повышается и с течением времени остаётся практически неизменной. Это можно объяснить тем, что синтезированные нами полимеры, содержащие ненасыщенные группы в своем составе, имеют способность поглощать свободные радикалы образующиеся при процессе деструкции, и тем самым защищают ПЭ пленку на прочность при разрыве от деструкции. У эталонных образцов (ПЭ нестабилизированный) после 1 часа облучения этот показатель резко снижается.

Анализ кривых показывает, что из всех фотостабилизаторов наибольшее влияние на уменьшение фотодеструкции имеют образцы №1, №2, №5 и №6. Сравнительный анализ нестабилизированного ПЭ с тинувин-622 и стабилизированных композиций показывает, что образцы с добавлением СЛ-1, СЛ-2 и СЛ-3 более эффективны, чем эталонные.

На рис. 2 показана зависимость относительного удлинения при разрыве ПЭ- пленки после ее облучения. График зависимости относительной деформации от времени показал, что область высокоэластичного состояния у этих композиций находится в определенной зависимости от вида

фотостабилизаторов. Показано, что незначительное уменьшение относительного удлинения олигомерных фотостабилизаторов имеют образцы №1, №2 и №6. В эталонном (ПЭ нестабилизированный) за 1 час облучения резко упало относительное удлинение при разрыве. При дальнейшем облучении происходило резкое снижение относительного удлинения при разрыве, так что через 6 час облучения оно составляло 18,01%. В образце №6 происходит неравномерное понижение относительного удлинения при разрыве. Это можно объяснить тем, что область высокоэластичного состояния у этих композиций находится в определенной зависимости от вида фотостабилизаторов. А после УФ-облучения от 1 до 6 час в образцах №1, №2, №3 и №5 происходит незначительное понижение относительного удлинения при разрыве. В образце №4 за 3 часа облучения незначительно изменилось относительное удлинение. Но при дальнейшем УФ- облучении происходит резкое снижение относительного удлинения при разрыве.

Представляет интерес изучить процесс фотодеструкции полиэтилена в течение длительного времени. Ускоренное старение пленок проводили облучением образцов нефилтрованным светом с использованием ртутных ламп марки ДРТФ-3. Облучение УФ-спектром ( $\lambda = 210-400$  нм) проводили на расстоянии образца 15 см от лампы в течение различного времени от 200 до 1000 ч суммарной мощностью 250 Вт, при температуре 30-40°C.

Следующий этап экспериментов проводили в течение 200-1000 часов, после чего были определены прочностные характеристики полимерных композиционных материалов. У образцов полиэтилена (ПЭ нестабилизированный) после 400 часов облучения пленка имела сильно выраженные разрушения на поверхности, при прикосновении к ней пленка разрушалась на мелкие частицы. При использовании промышленного фотостабилизатора «Тинувин-622» пленка потеряла значительную часть своей прочности, на поверхности присутствуют явно выраженные следы разрушения, появилось много полос из-за дефектов при получении пленки. При

использовании образцов с фотостабилизаторами №1, №2 и №5 пленка оказалась относительно прочной, явно выраженных признаков разрушения не наблюдается. По нашему мнению они наиболее перспективны в дальнейшем исследовании. В случае образца №3 пленка превратилась в нити, в некоторых местах по всей поверхности присутствуют разрывы неровной формы с явно выраженным разрушением, что свидетельствует о малой эффективности влияния добавки. В образце №4 через 1000 часов пленка стала разрушаться, цвет изменился (почернел), на всей поверхности появились разрывы неправильной формы. В образце №6 на протяжении 1000 часов эксперимента не появилось никаких признаков разрушения, по сравнению с другими образцами пленок. Результаты эксперимента приведены в таблице.

Использование образцов СЛ-1, СЛ-2, СЛ-5 и СЛ-6 полимерных фотостабилизаторов позволяет повысить прочность плёнок после облучения в 2 раза по сравнению с эталонным образцом. При этом пленки сохраняют достаточную эластичность.

Интересно отметить, что при более длительном облучении величина прочности и относительного удлинения продолжает снижаться.

В таблице представлены результаты воздействия УФ-облучения на величину разрушающего напряжения при растяжении ПЭ-пленки и выдержке от 200 до 1000 часов.

ПЭ нестабилизированный после 200 часов облучения УФ-светом быстро снизил свои показатели прочности на разрыв, а после 400 часов его облучения УФ-светом невозможно было испытать, т.к. при прикосновении к нему пленка разрушилась и превратилась в мелкие частицы, у образцов № 1, №2, №3 и Тинувин-622 после облучения разрушающее напряжение при разрыве изменялось одинаково. У образца №4 резко снизился показатель прочности на разрыв.

## Изменение физико-механических показателей полиэтиленовых пленок при фотодеструкции

№	Исходные физико-механические показатели		Физико-механические показатели пленки после облучения									
	Прочность при разрыве, МПа	Относительное удлинение при разрыве %	Прочность при разрыве, МПа					Относительное удлинение при разрыве, %				
			Время, час									
			200	400	600	800	1000	200	400	600	800	1000
1	26,22	29,87	7	-	-	-	-	7,43	-	-	-	-
2	31,72	42	12,15	9,5	7,95	4,8	2,47	11,08	7,20	3,84	2,76	1,75
3	31,85	39,5	12,3	9,8	8,1	5,0	2,8	11,59	8,2	4,02	2,95	2,12
4	28,06	35,06	12,06	9,58	7,88	4,79	2,78	10,48	7,8	3,91	2,5	1,08
5	32	43,7	11,85	9,22	6,84	4,23	2,33	10,95	7,18	4,06	2,69	1,74
6	27,03	32,38	11,07	8,5	6,19	3,85	1,77	10,89	7,06	3,41	2,75	0,89
7	29,75	32,38	10,52	8,57	7,89	4,9	2,79	9,47	7,9	3,84	2,26	1,86
8	30,29	40	10,2	7,99	6,67	4,24	2,44	10,97	8,02	3,82	2,75	1,91

Применение: 1. Эталонная (ПЭ нестабилизированный); 2. Эталонная (Тинувин-622); 3. Образец №1; 4. Образец №2; 5. Образец №3; 6. Образец №3; 7. Образец №5; 8. Образец №6;

Проанализировав результаты полученных исследований, можно отметить, что в образцах №1, №2, №5 и №6 в результате испытаний действительно был замедлен процесс фотодеструкции полиэтиленовой пленки за сравнительно короткий период времени.

Из таблицы видно, что во всех образцах после 200 часов облучения резко снизился показатель относительного удлинения при разрыве примерно в 3,5-4 раза. При дальнейшем облучении в течение 1000 часов относительное удлинение при разрыве постепенно понижалось.



### ЗАКЛЮЧЕНИЯ:

Из вышеприведенного можно сделать вывод, что синтезированные нами фотостабилизаторы эффективно защищают полиэтиленовую пленку от деструкции и структурирования, и могут использоваться в качестве фотостабилизаторов в пленочных материалах, применяемых в качестве покрытий теплиц, парников и других объектов.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Гоготов И.Н. (2012) *Пластические массы*.
2. Mardonov A.H., Abdumavlyanova M.K. (2023) Sellyuloza olish jarayoni ikkilamchi mahsuloti asosida sulfolignin sintezi. *Research proceedings of international forum, Tashkent, 400-401*.
3. Тertyshnaya Ю.В. Пантюхов П.В., Ольхов А.А., Попов А.А. (2012) *Пластические массы*. С. 61.
4. Mardonov A.H., Abdumavlyanova M.K. (2022) Kanop poyasini pishirishda hosil bo'ladigan qora suyuqligidan ligninni cho'ktirish. «*Kimyo, neft-gazni qayta ishlash hamda oziq-ovqat sanoatlarini rivojlanishida innovatsion texnologiyalarni dolzarb muammolari*» *Respublika ilmiy-texnikaviy anjumani, Tashkent, 46-47*.
4. Mardonov A.H., Abdumavlyanova M.K. (2023) Study of modes of cellulose from hemp. *Technical science and innovation, 20-27*.
5. Kaczmarek H., Oldak D. *Polymer Degrad. and Stab.* (2006) Vol. 91. P. 2282.
6. Кучменко Т.А. (2011) Химические сенсоры на основе пьезокварцевых микровесов Проблемы аналитической химии. Т. 14 Под ред. Ю.Г. Власова. М., С. 127.
7. Кучменко Т.А., Дроздова Е.В. (2015) ЖАХ. Т. 70. № 11. С. 1191.