

УДК 542.978:678.742.2:544.351.3:544.275.7:542.943-92'78

ИЗМЕНЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ИНГИБИРОВАНИЯ ПОЛИЭТИЛЕНА ПРИ ДИФфуЗИОННОМ НАСЫЩЕНИИ РАСПЛАВА ПОЛИМЕРА АНТИОКСИДАНТОМ

Д.Г. ЛИН⁺, Е.В. ВОРОБЬЕВА

УО «Гомельский государственный университет им. Франциска Скоринь», 246019, г. Гомель, Советская, 104

В работе показано, что увеличение времени прессования полиэтилена, содержащего фенольные антиоксиданты (ирганокс1010, агидол 2), приводит к снижению термоокислительной стойкости полиэтилена. Для объяснения полученного результата методом ИК-спектроскопии были изучены изменения молекулярной структуры антиокислительных добавок при воздействии на композит факторов давления, времени и концентрации антиоксиданта. Установлено, что в ходе прессовой обработки кроме диффузионного насыщения расплава полимера антиоксидантом и продуктами его превращений происходит и другой процесс – разрушение его гидроксильных групп. Следствием этого процесса является снижение эффективности ингибирования полимера.

Ключевые слова: полиэтилен, термоокисление, антиоксиданты фенольного типа, эффективность антиоксиданта, термоокислительная стойкость, индукционный период окисления, прессование.

Введение

В настоящее время по-прежнему является актуальным изучение эффективности антиоксидантов (в дальнейшем сокращенно АО) для различных полимерных материалов, в том числе и для полиолефинов. Этим вопросом занимаются как зарубежные [1, 2, 3], так и белорусские ученые [4, 5]. При ингибировании полимеров от термоокислительного старения основным технологическим требованием является максимально равномерное распределение АО в объеме полимерного образца [6]. Однако необходимо сразу заметить, что это требование принципиально невыполнимо из-за сложности и многоуровневости структуры полимера, включающей в себя, помимо аморфной зоны вещества, разнообразные кристаллитные и надкристаллитные образования, микропустоты и другие дефекты и неоднородности. По мнению авторов [8], в понятие структуры полимеров следует также включать «неплотности» или пустоты, которые имеются в любом теле из-за наличия расстояний, разделяющих как молекулы, так и более крупные надмолекулярные образования.

Исследователи [9] выделяют в полимерах три вида неоднородностей: микроанизотропию (вызывается неравноценностью направлений вдоль и поперек полимерных цепей), топологическую (обусловлена характером относительного расположения макромо-

лекул и их сегментов) и морфологическую (связана с особенностями размещения в материале различного рода структурных единиц) неоднородности.

В кристаллизующихся термопластах (полиэтилен, сополимер этилена с пропиленом и другие) АО в большей мере растворяются или сорбируются в аморфных зонах, реализуя модель двойной сорбции [10]. По этой модели часть растворенного АО образует в полимере истинный раствор, а вторая часть – достаточно прочно сорбируется в, так называемых, «центрах сорбции». Эти центры входят в состав аморфных зон полимера и характеризуются как участки, в которых нарушается ближний порядок в расположении мономерных единиц (складки, окончания, узлы и переплетения макромолекул). А.П. Марьин [11] рассматривает сорбцию АО полимерами как двухстадийный процесс. Вначале образуется истинный раствор сорбента в аморфной зоне полимера, а затем растворенный АО обратимо сорбируется имеющимися там многочисленными центрами сорбции. Предельное количество АО, которое сорбируется и удерживается в аморфных зонах полимера, называют концентрацией насыщения. Примерный уровень сорбционного поглощения АО термопластами составляет около 10^{-2} % от массы полимера. Если учесть, что диапазон концентраций АО, используемых для антиокислительной защиты, значительно выше (в диапазоне 0,1–0,5 мас. %),

⁺ — Автор, с которым следует вести переписку. E-mail: nis@gsu.by; evorobyova@gsu.by

то становится понятным, что большая часть введенного в полимер АО находится не в растворенном, а в дисперсном состоянии. Такая модель предлагается в [12], по которой АО может находиться в одном из двух состояний: сорбированном (дислоцируется в аморфной зоне полимера и центрах сорбции) и нерастворимом или дисперсном (АО избыточный к порогу сорбции). По мнению многих исследователей АО в дисперсной фазе дислоцируется в основном в межфibrиллярных участках, внутри сферолитов и в межсферолитных промежутках, выполняя роль своеобразного резервуара, пополняющего расходование АО в аморфной зоне на подавление окислительных реакций и испарительные потери. В отличие от аморфных зон, АО практически не растворяются в полимерных кристаллитах [13, 14], и этот факт наиболее отчетливо подчеркивает неравномерность в характере распределения антиокислительных добавок в кристаллизующихся полимерах.

Теперь коснемся расходования АО, участвующего в химических реакциях подавления окисления полимера. Зарождение этих реакций, в первую очередь, начинается в дефектных участках аморфной зоны образца. Естественно, что возникает расход АО и поэтому начинается диффузионный перенос ингибитора для восполнения его потерь. В переносе одновременно участвуют как молекулы ранее сорбированного (в том числе и из центров сорбции), так и диспергированного АО. На этой стадии особенно важным становится вопрос: в какой мере «гармонизированы» диффузионные характеристики АО и быстрота его расходования на участках зарождающегося окисления. Если АО имеет низкий коэффициент диффузии и его поступление будет недостаточным для подавления окислительного процесса, то процесс достаточно быстро перейдет в автокаталитический режим и распространится на весь объем образца. АО с высоким коэффициентом диффузии сможет подавить начавшееся окисление, но он, скорее всего, не будет удовлетворять разработчиков из-за больших непроизводительных потерь на испарение в атмосферу. На эту тему можно привести следующий пример. По данным Н.Ваг [15], пленки полиэтилена, содержащие фенольный АО – 4,4'-тио-бис(3-метил-6-третбутил-фенол), после трехсуточного хранения (!) при 70 °С теряют за счет выпотевания и испарения около 70 % антиокислительной добавки, что значительно сокращает срок службы пленок.

Расход АО в значительной мере увеличивается, если его распределение в аморфных зонах образца является неравномерным. Допустим, что в образце существуют локальные участки, в которых АО абсолютно отсутствует. Как показали расчеты и исследования, выполненные Ю.А. Шляпниковым с сотрудниками [9], именно здесь начинается автокаталитический процесс окисления. Соответственно в эти локальные участки образца направляется поток диффундирующего АО из соседних областей, в которых концентрация добавки является повышенной. В результате возможны два исхода: либо окислительный процесс в неингибированных участках бу-

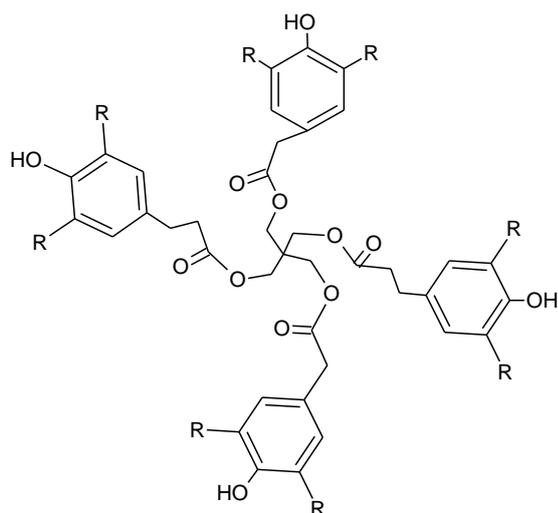
дет на некоторое время подавлен, либо, наоборот, если поступление АО окажется недостаточным, то начавшаяся реакция окисления быстро распространится на весь образец. Как видно, неравномерность в распределении АО в аморфной зоне неизбежно приводит к его ускоренному расходованию. Этот вывод относится и к тому случаю, когда поступающему АО удастся на некоторое время подавить начавшееся окисление. В конечном счете, период индукции в таких образцах оказывается более низким по сравнению с образцами, в которых АО до начала испытаний был распределен максимально равномерно. В обоих случаях (при недостатке АО или при его несвоевременном подводе) происходит ускоренное расходование АО, что снижает эффективность ингибирования.

Поэтому, возвращаясь к высказанному в начале статьи требованию о максимально равномерном распределении АО в образце, следует уточнить, что это требование, в первую очередь, относится к АО, сорбированному в аморфной зоне полимера. Кроме того, нужно в обязательной мере учитывать диффузионные характеристики АО. Они должны гарантировать минимизацию непроизводительных потерь АО на испарение и, в тоже время, антиокислительная добавка должна своевременно подводиться из областей ее резервации к участкам зарождающегося окисления.

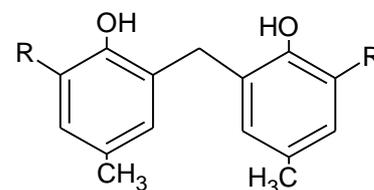
Содержание АО в аморфной зоне полимера можно искусственно регулировать, изменяя продолжительность термообработки полимерных композитов на стадии формирования изделий. Увеличение продолжительности термообработки должно приводить к повышению степени сорбирования АО. Несомненно, это обстоятельство отражается на эффективности термоокислительной стабилизации. В данной работе ставится задача оценить, в какой мере будет меняться окислительная стойкость полиэтилена в зависимости от продолжительности термического прессования пленок из смесей полимера с АО. Ожидалось, что увеличение длительности прессования должно повышать уровень диффузионного насыщения полимера АО, что неизбежно приведет к увеличению термостабильности полимера.

Материалы и методы исследований

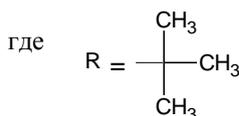
Основным объектом в исследованиях являлся порошкообразный нестабилизированный полиэтилен низкого давления (ГОСТ 16338-85, марка 20308-05), в который в качестве ингибирующих добавок вводили фенольные АО: ирганокс 1010 (4-окси-3,5-ди-*трет*-бутилпропионовой кислоты пентаэритритовый эфир) и агидол 2 (2,2-метилен-бис(4-метил-6-третбутилфенол)). Молекула агидола 2 содержит две гидроксильные группы, присоединенные к бензольным кольцам. Молекулярный состав ирганокса 1010 является более сложным. Здесь каждая молекула уже включает в себя четыре гидроксильные группы, связанные с ароматическими кольцами, и четыре карбонильные группы, входящие в состав отдельных сложноэфирных группировок:



ирганокс 1010



агидол 2



Для получения полимерных образцов – пленок требуемой толщины (обычно 100 мкм) приготавливали смеси полимера с АО. Для этого порошок полиэтилена смачивали раствором АО в ацетоне и образовавшуюся жидкую смесь высушивали на воздухе до полного улетучивания растворителя. Далее полученную сухую смесь подвергали окончательному перемешиванию, а затем методом термического прессования готовили образцы для исследований. Состав для прессования следует рассматривать как механическую смесь полимера с АО, в которой вводимый модификатор покрывал частицы полимера и практически не проникал в поверхностный слой полимерного связующего. Смесь прессовали между плитками нагретого до 150 °С пресса, используя два режима давления: режим низкого давления – НД (около 0,035 кг/см²) и режим высокого давления – ВД (0,78 кг/см²). Продолжительность прессования образцов составляла от 30 секунд (минимально необходимое время для получения пленки) и до 30 минут.

Полученные пленки использовали в ИК-спектроскопических исследованиях. Спектры снимали при комнатной температуре на ИК-Фурье-спектрометре Vertex-70 (фирма Brüker, Германия).

Для анализа ИК-спектров пленок ингибированного полиэтилена использовали площади полос поглощения, относящиеся как к самому полимеру, так и введенному в образец АО. В случае ирганокса 1010 такими полосами были: поглощение, относящееся к гидроксильным (частотный интервал 3530–3730 см⁻¹), карбонильным (1660–1785 см⁻¹), ароматическим структурам (518–590 см⁻¹) и связи С–О (962–1062 см⁻¹). В этих же диапазонах находились полосы поглощения, относящиеся ко второму АО – агидолу-2 (кроме, естественно, полосы поглощения карбонильных групп, отсутствующих в его структуре). Расчет площадей полос поглощения (измеряются в условных единицах – усл.ед.) вели по методу базовой линии, используя для этого стандартный

пакет программ OPUS 5.5 для ИК-Фурье-спектрофотометра. При выработке методики нами учитывались рекомендации по применению ИК-спектроскопии для оценки содержания ирганокса 1010 в полиэтилене [16].

Из полос поглощения, относящихся к полиэтилену, использовали полосы с пиками, приходящими на 2019 см⁻¹ (частотный диапазон 1980–2080 см⁻¹) и 1984 см⁻¹ (1850–1980 см⁻¹). Первая полоса (2019 см⁻¹) относится как к кристаллической, так и к аморфной областям полиэтилена и в целом характеризует толщину пленки (площадь полосы примерно пропорциональна толщине анализируемого слоя полимера) [17], вторая (1894 см⁻¹) – характеризует степень его закристаллизованности (при переводе полиэтилена в расплавленное состояние она полностью исчезает) [18, 19].

При представлении результатов исследований применяли как абсолютные показатели (площади полос поглощения), так и относительные коэффициенты (отношение площади одной полосы к площади другой). Так, коэффициент $K_{он} = \frac{S_{3640}}{S_{1745}}$ выражал долю

гидроксильных групп по отношению к карбонильным группам в составе АО ирганокса 1010. Этот показатель свидетельствовал о степени поврежденности или расходования ингибитора. Известно [9, 20], что гидроксильные группы фенольных АО еще на стадии периода индукции реагируют с полимерными радикалами, образующимися на участках зарождающегося окисления. В результате происходит отрыв водорода от гидроксильной группы, и молекула АО превращается в малоактивный феноксильный радикал. Следующий используемый относительный коэффициент $K_{кр} = \frac{S_{1894}}{S_{2019}}$ характеризовал степень

закристаллизованности полимера. При переходе полимера в расплав $K_{кр}$ обращался в нуль. Коэффициенты $K_{он}$ и $K_{кр}$ выражали в относительных единицах (от. ед.).

Эффективность ингибирования полиэтилена характеризовали величиной индукционного периода окисления (далее ИПО) [9]. Этот показатель определяли по кинетическим кривым накопления карбонильных групп в образцах, подвергнутых окислению на воздухе при температуре 150 °С.

Результаты исследований и их обсуждение

На рис. 1 сопоставлены кинетики окисления для двух образцов полиэтиленовых пленок. В одной партии образцов пленок искусственно создавали неравномерность в распределении АО, во второй – использовали пленки, полученные в условиях различной продолжительности прессовой термообработки.

В первой партии при прессовании пленок использовали обычную – «сухую» смесь порошков АО и полимера, во второй – смесь, полученную высушиванием жидкой композиции порошка полимера, смешанного с раствором АО в ацетоне. Понятно, что пленки, полученные из «сухой» смеси имели более неравномерное распределение АО по сравнению с пленками, полученными из смеси другого вида. Во второй партии пленок, как уже отмечалось, АО осаждался тонким слоем на каждой частице полимерного связующего, и поэтому при прессовании достигалось более равномерное распределение ингибитора в объеме полимерного образца. Результаты эксперимента подтвердили наши ожидания – при «растворном» способе введения АО в смесь ИПО пленок (около 31 часа) превысил ИПО пленок, полученных из «сухих» смесей (около 17 часов)

(рис. 1, кривые 1, 2). Для неингибированного полиэтилена ИПО не превышает 1 часа.

Различие в получении пленок второй партии состояло в различной продолжительности их прессования – одну часть пленок из этой партии извлекали из пресса после 30 секунд термообработки, а вторую – через 30 минут (пленки получали в режиме НД). Предполагалось, что с увеличением продолжительности прессовой термообработки АО сможет в большей мере сорбироваться полимером и уже следствием этого станет увеличение эффективности термоокислительной защиты образцов (ИПО будет возрастать). Однако результаты эксперимента (рис. 1, кривые 2–5) не подтвердили ожидаемый исход. Увеличение времени прессования отрицательным образом сказалось на значениях ИПО образцов. Так, при концентрации ирганокса 1010 0,1 мас. % увеличение времени прессования с 30 секунд до 30 минут привело к сокращению ИПО с 31 часа до 6 часов (рис. 1, кривые 2, 3). При содержании этого АО в пленке 0,5 % масс. соответствующие цифры по ИПО составили 47 и 25 часов (рис. 1, кривые 4, 5).

Возникшая аномалия потребовала объяснения и оно виделось в том, что на стадии прессовой термообработки смесей полиэтилена с ирганоксом 1010 происходит разрушение антиокислительной добавки, которое, в конечном счете, приводит к снижению эффективности ингибирования. Необходимо было исследовать превращения химической структуры молекул АО в условиях термического прессования. Для этого снимали ИК-спектры пленок и строили зависимости площадей анализируемых по-

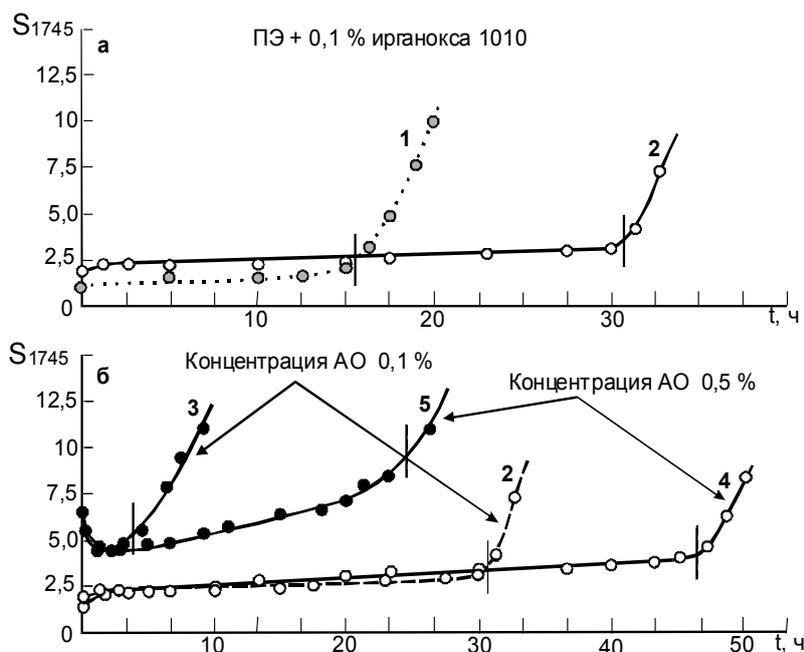


Рисунок 1 – Зависимости площади полосы поглощения 1745 см^{-1} в ИК-спектрах полиэтиленовых пленок, содержащих 0,1 (1–3) и 0,5 (4, 5) мас. % ирганокса 1010, от продолжительности их окисления на воздухе при температуре 150 °С.

Условия получения пленок: продолжительность прессования в режиме НД 30 секунд (1, 2, 4) и 30 минут (3, 5); кривая 1 – пленки получены из смесей порошков АО и полимера; кривые 2–5 – из смесей, приготовленных путем смачивания порошка полимера раствором АО в ацетоне.

Окончание ИПО отмечено на кривых отсечками.

лос поглощения от продолжительности прессования пленок. Соответствующие зависимости представлены на рис. 2.

Оказалось, что при ингибировании полиэтилена ирриганоксом 1010 из четырех полос, относящихся к АО, только для трех из них в ходе прессовой термообработки происходит непрерывное увеличение площадей. Увеличиваются площади полос, относящихся к карбонильным группам (S_{1745} , рис. 2, кривая 2), связи С–О (S_{1050} , рис. 2, кривая 3) и ароматическим структурам (S_{540} , рис. 2, кривая 4) АО. В тоже время для четвертой аналитической полосы, характеризующей валентные колебания водорода в гидроксильных группах АО, такого роста не наблюдается. Более того, можно сказать, что она даже несколько уменьшилась по площади (S_{3640} , рис. 2, кривая 1). Таким образом, результаты эксперимента однозначно свидетельствовали, что при термообработке пленок происходит дополнительное диффузионное насыщение полимера АО. В то же время следовало признать, что происходящая сорбция АО сопровождается разрушением части гидроксильных групп, входящих в состав ингибитора. Фактически одновременно протекают два процесса, связанные с АО – с одной стороны, он сорбируется полимером, а с другой он теряет часть своих гидроксильных групп, то есть подвергается разрушению.

Как видно, специфика прессовой термообработки смесей полиэтилена с АО проявилась в том, что концентрация ингибитора и продуктов его превращений в полимере увеличивается, но при этом сам он разрушается, то есть становится менее пригодным к подавлению окисления. Результаты эксперимента, представленные на рис. 1 (кривые 2–5), позволяют сделать вывод о том, что фактор разрушения АО на стадии прессования пленок является определяющим в уменьшении окислительной стойкости полимера.

О степени разрушения АО удобнее судить по изменению коэффициента $K_{он}$, выражающему собой соотношение между валовым количеством гидроксильных и карбонильных групп в составе АО, фиксируемых в ИК-спектрах пленок ингибированного полимера. В ходе термического прессования смесей, содержащих ирриганокс 1010, значение $K_{он}$ непрерывно убывает (рис. 2, кривая 5). Так, при увеличении продолжительности прессования с 30 секунд до 30 минут (режим давления – НД) $K_{он}$ снизился с 4,25 до 0,90, то есть более чем в 4 раза. В этом уменьшении коэффициента кроется главная причина потери АО своей ингибирующей способности.

Схожие изменения в химической структуре происходят и для другого используемого в экспериментах АО – агидола 2. В ходе прессовой термообработки пленок, содержащих этот АО, также происходит увеличение площадей полос поглощения, относящихся к связи С–О и ароматическим структурам (рис. 2, кривые 6, 8), хотя величина площади полосы поглощения гидроксильных групп практически не изменилась (рис. 2, кривая 7). К сожалению, в данном случае нельзя по старой схеме рассчитать коэффициент $K_{он}$, поскольку в структуре агидола 2 отсутствуют карбонильные группы. Для характеристики степени поврежденности агидола 2 можно воспользоваться другим коэффициентом K' , который определяет долю гидроксильных групп по отношению к другим группам АО, например, к ароматическим структурам, то есть $K' = \frac{S_{3640}}{S_{540}}$.

Интенсивности сорбции АО полимером и сопровождающего ее процесса разрушения гидроксильных групп зависят от величины давления, при котором осуществляли прессование смесей. На рис. 2 нами были представлены данные испытаний пленок, полученных прессованием в режиме НД.

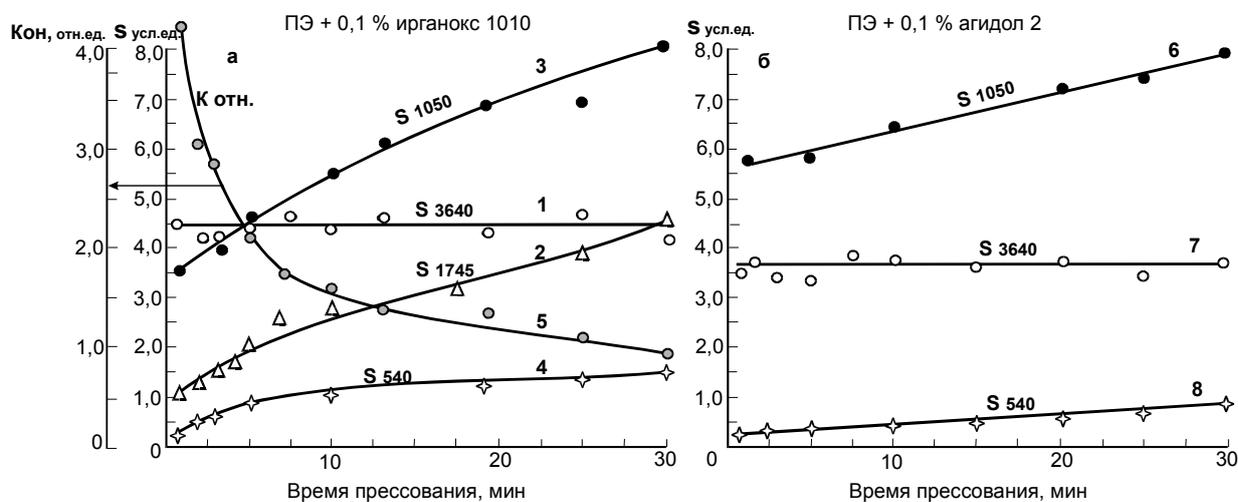


Рисунок 2 – Зависимости площадей полос поглощения, относящихся к гидроксильным – S₃₆₄₀ (1, 7) и карбонильным S₁₇₄₅ (2) группам, связи С–О S₁₀₅₀ (3, 6) и ароматическим структурам – S₅₄₀ (4, 8) в ИК-спектрах полиэтиленовых пленок, содержащих 0,1 мас. % (1–5) ирриганокса 1010 или агидола-2 (6–8) от продолжительности прессования пленок в режиме НД. Кривая 5 – относительное содержание в пленке гидроксильных групп $K_{он}$

На рис. 3 для сравнения вынесены аналогичные данные для пленок, которые были спрессованы в более жестких условиях – режиме ВД. Для удобства сопоставления на рис. 3 также повторно представлены соответствующие зависимости, которые приводились раньше на рис. 2 (проведены пунктиром).

Как видно, увеличение давления при прессовании приводит к ускорению сорбции АО полимером, что проявляется в более быстром нарастании в пленках содержания карбонильных групп (рис. 3, кривые 1, 2). Так, если использовать режим НД, то после 30 минут прессовой термообработки фиксируемая в ИК-спектрах площадь полосы поглощения S_{1745} составила только 4,60 усл.ед. При режиме ВД такое же значение S_{1745} уже будет превышено к 4 минутам термообработки.

Вместе с увеличением давления при получении образцов происходит более быстрое разрушение гидроксильных групп. В этом можно убедиться, сопоставляя временные зависимости относительного коэффициента K_{OH} , полученные для двух режимов прессования (рис. 3, кривые 4, 5). Так, для пленок, полученных в режиме ВД и НД в течение 10 минут прессования, значения коэффициента K_{OH} по отношению к исходному уровню снизилось соответственно в 8,4 и 2,6 раза.

Отдельный интерес представляла оценка переноса и разрушения АО – ирганокса 1010 в образцах другого вида – покрытиях из пленок ингибированного полиэтилена, термообработываемых на воздухе. Эксперимент проводили следующим образом. Путем кратковременного прессования (продолжительность 30 секунд при 150 °С) получали пленки, содержащие 0,1 % АО. Далее эти пленки помещали на пластины из КВг (прозрачные в ИК-области спектра) и в расплавленном состоянии (температура 150 °С) термообработывали на воздухе. В экспери-

ментах использовали термостатирующую приставку P/N 21525, которая позволяла снимать ИК-спектры в режиме *in situ*, то есть без извлечения образца из приставки. Длительность термообработки образцов составляла 6,5 часов, что намного меньше продолжительности ИПО ингибированного полиэтилена, который составлял 31 час. В ходе испытаний также определяли площади полос поглощения, относящихся к гидроксильным и карбонильным группам. Поскольку продолжительность термообработки образцов-покрытий была заведомо меньше периода индукции, то поглощение в этих областях ИК-спектра относилось только к АО и ни в коей мере не являлось результатом окисления полимера. Поэтому можно уверенно считать, что, как и при получении образцов методом прессования, так и при испытании образцов-покрытий следили только за превращениями АО. На рис. 3 (кривые 3, 6) приведены данные по изменению во времени площади полосы карбонильных групп – S_{1745} и относительного коэффициента K_{OH} для пленок покрытия. Из представленных данных видно, что термообработка ингибированных покрытий со свободным доступом кислорода к полимеру приводит к тому же результату, как и термообработка полимера в склейках – условиях, когда отсутствует прямой доступ к кислороду воздуха. В обоих случаях одновременно происходит сорбция АО полимером и снижается доля гидроксильных групп, то есть идет расходование АО (рис. 3, а, б). Здесь в обязательной мере следует учитывать изменившиеся условия эксперимента. При испытании покрытий полимер находился в расплавленном состоянии. На месте залегания кристаллитов образовался дополнительный объем аморфной фазы, практически лишенной АО. Сюда и устремляется АО, что проявляется в увеличении площади полосы поглощения, относящейся к карбонильным группам

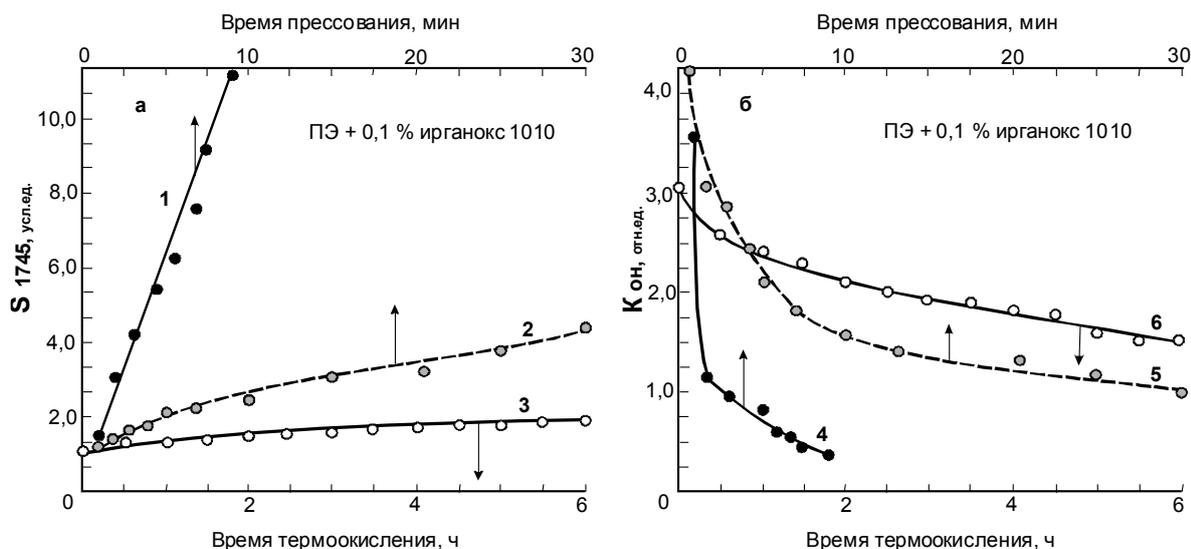


Рисунок 3 – Зависимости площадей полос поглощения, относящихся к карбонильным группам S_{1745} (1-3) в ИК-спектрах полиэтиленовых пленок, содержащих 0,1 мас. % ирганокса 1010 и соответствующих значений относительного коэффициента гидроксильных групп K_{OH} (4-6) от продолжительности прессования образцов в режимах ВД (1, 4) и НД (2, 5), а также образцов виде покрытий, термообработываемых на воздухе при температуре 150 °С (3, 6).

(рис. 3, кривая 3). Одновременно при термообработке покрытий происходит снижение относительного коэффициента $K_{он}$ (рис. 3, кривая 6), что свидетельствует о расходовании АО.

Таким образом, в ингибированных пленках полиэтилена, термообрабатываемых в условиях склеек и покрытий, протекают схожие процессы, связанные с АО: происходит дополнительная сорбция его полимером с одновременным разрушением гидроксильных групп. Сопоставим средние интенсивности этих процессов, для чего произведем соответствующие расчеты.

Сорбцию АО и продуктов его превращений образцом будем характеризовать площадью полосы поглощения $1745 \text{ см}^{-1} - S_{1745}$ (выражается в усл. ед.). Данные по накоплению карбонильных групп в образцах трех видов (склейки, термообработанные в режимах ВД и НД, и покрытия), приведены на рис. 3 (кривые 1–3). Рассчитаем среднюю скорость, с которой происходит увеличение количества карбонильных групп в образцах, как $V_{cp} = \frac{\Delta S_{1745}}{\Delta t}$, где

ΔS_{1745} – прирост площади полосы за максимально возможный временной период испытаний – Δt . Расчеты показали, что средние скорости накопления карбонильных групп (соответственно скорости сорбции АО) убывают в ряду: 75,8 усл. ед./час (склейки, термообработанные в режиме ВД), 7,2 усл. ед./час (склейки, термообработанные в режиме НД) и 0,13 усл. ед./час (покрытия). Как видно, наиболее сильное влияние на интенсивность сорбции АО образцом оказывает фактор давления, оказываемого при прессовой термообработке. Оказалось, что в склейках, находящихся при испытаниях в условиях ВД, скорость сорбции АО в сотни раз выше, чем в покрытиях.

Теперь проведем оценку скорости разрушения гидроксильных групп, входящих в структуру АО. Нами уже приводились данные по изменению относительного коэффициента $K_{он} = \frac{S'_{3640}}{S_{1745}}$ (рис. 3, кривые 4–6), позволяющие рассчитать значения площади полосы поглощения гидроксильных групп S'_{3640} , которые были бы в предположении, что эти группы на стадии термообработки образцов не разрушались:

$$S'_{3640} = K_{он \max} \cdot S_{1745}$$

где $K_{он \max}$ – максимальное значение коэффициента, характерное для пленок, на получение которых затрачено минимальное время (в наших расчетах за $K_{он \max}$ использовали значение коэффициента, отвечающее первой точке графиков 4–6 рис. 3), а S_{1745} – текущие значения площади полосы поглощения, относящейся к карбонильным группам (приведены на рис. 3, кривые 1–3). Получив значения S'_{3640} , далее находим разность между гипотетическим и реальным значениями площадей полосы поглощения 3640 см^{-1} : $\Delta S = S'_{3640} - S_{3640}$. Эта разность характеризует абсолютные потери

гидроксильных групп во всей массе сорбированного АО, образующиеся к тому или иному моменту времени в испытании образцов. Далее рассчитываем

отношение $\frac{\Delta S'_{3640}}{S'_{3640}}$, которое выражали в процентах.

По смыслу эта величина выражала долю потерь гидроксильных групп к максимально возможному (гипотетическому) их количеству в составе АО. Величина $\frac{\Delta S'_{3640}}{S'_{3640}}$ (%) была нами названа как показатель степени поврежденности АО. Временные зависимости для данного показателя в трех видах образцов представлены на рис. 4 (кривые 1–3). Как видно, наиболее высокий уровень поврежденности АО характерен для образцов, подвергнутых прессовой термообработке в режиме ВД.

Величина $\frac{\Delta S'_{3640}}{S'_{3640}}$ (%) была нами названа как показатель степени поврежденности АО. Временные зависимости для данного показателя в трех видах образцов представлены на рис. 4 (кривые 1–3). Как видно, наиболее высокий уровень поврежденности АО характерен для образцов, подвергнутых прессовой термообработке в режиме ВД.

Величина $\frac{\Delta S'_{3640}}{S'_{3640}}$ (%) была нами названа как показатель степени поврежденности АО. Временные зависимости для данного показателя в трех видах образцов представлены на рис. 4 (кривые 1–3). Как видно, наиболее высокий уровень поврежденности АО характерен для образцов, подвергнутых прессовой термообработке в режиме ВД.

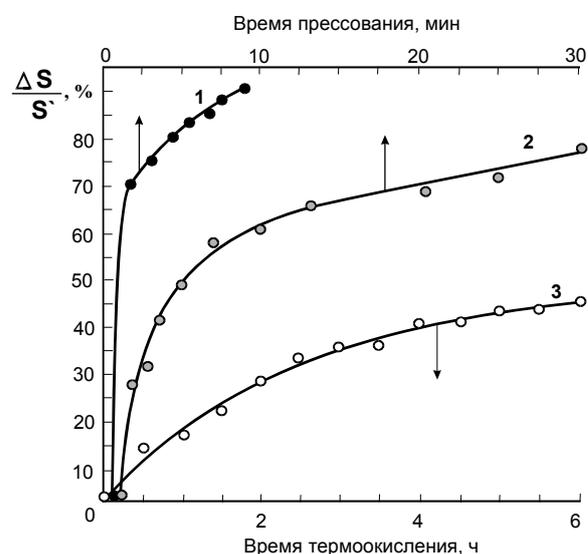


Рисунок 4 – Зависимости степени повреждаемости антиоксиданта

ирганокса 1010 – величина $\frac{\Delta S'_{3640}}{S'_{3640}}$ (%) в склейках, термо-

обрабатываемых в режимах ВД (1) и НД (2), а также в покрытиях (3), от продолжительности испытаний образцов при температуре $150 \text{ }^\circ\text{C}$. Концентрация АО в образце 0,1 мас. %

Из данных по повреждаемости АО можно рассчитать среднюю скорость роста показателя

$\frac{\Delta S'_{3640}}{S'_{3640}}$ (%) для различных видов образцов (рис. 4, кривые 1, 3), выразив ее в одинаковых единицах измерений % в час. По данным расчетов получен следующий ряд значений средних скоростей: 10,9 % в мин (склейки в условиях ВД), 2,7 % в мин (склейки в условиях НД) и 0,12 % в мин. (покрытия).

По данным расчетов получен следующий ряд значений средних скоростей: 10,9 % в мин (склейки в условиях ВД), 2,7 % в мин (склейки в условиях НД) и 0,12 % в мин. (покрытия).

Выводы

В работе экспериментально показано, что при термическом прессовании расплава полиэтилена, содержащего фенольные антиоксиданты (ирганокс 1010, агидол 2), происходит сорбирование антиоксидантов и продуктов их превращений полимером, однако, эф-

фektivность ингибирования полимера, оцениваемая величиной периода индукции, снижается. Такой результат, в первую очередь, связан с параллельно протекающим другим процессом – расходом гидроксильных групп при термических условиях получения и испытания образцов. Увеличение давления при прессовании пленок приводит к ускорению этих процессов. Аналогичные превращения антиоксидантов происходят и в полимерных покрытиях, термообрабатываемых на воздухе, на стадии индукционного периода окисления ингибированных пленок.

Работа выполнена в рамках государственной программы научных исследований «Физическое материаловедение, новые материалы и технологии» (подпрограмма «Полимерные материалы и технологии», задание 6.35, № 20160352), а также при финансовой поддержке БРФФИ (договор № T17-033).

Литература

- Preparation of nanosilica-immobilized antioxidant and the anti-oxidative behavior in low density polyethylene/ Peng Liu, Hanying Tang, Ming Lu, Chong Gao, Feng Wang, Yanfen Ding, Shimin Zhang, Mingshu Yang // *Polymer Degradation and Stability*.– 2017.–Vol. 135.– P. 1–7.
- Melt stabilization of polyethylene with dihydromyricetin, a natural antioxidant // В. Kirschwenga, K. Benczea, M. Sárközia, B. Hégyel, Gy. Samuc, J. Hária, D. Tátraaljaia, E. Földesa, M. Kállay, B. Pukánszky // *Polymer Degradation and Stability*.– 2016.–Vol. 133.– P. 192–200.
- Эффективность 4,4'-бис(2,6-ди-трет-бутилфенол) при стабилизации изопренового каучука и полипропилена / Р.М.Ахмадуллин, Д.Р.Гатиятуллинэ, Л.А.Васильев, А.Г.Ахмадуллина, Н.А.Мукменёва, Е.Н.Черезова, Мингшу Янгу (Mingshu Yang) // *Журнал прикладной химии*.– 2015.– Т. 88, Вып. 5.– С 792–797.
- Prokopchuk, N. R. The Method of Increasing the Thermostability of Filled Polymers / N.R. Prokopchuk, L. A. Lenartovich // *Science Journal of Volgograd State University. Technology and innovations*. – 2015. – № 3 (18). – P. 57–64.
- Lin, D.G. On increasing the efficiency of amine antioxidant / D.G. Lin and E.V.Vorobieva // *Journal of Applied Polymer Science*.– 2005.– Vol. 98., Issue 1. – P. 401–406.
- Тюленева, Н.К. Окисление полиэтилена при неравномерном распределении антиоксиданта / Н.К. Тюленева, И.Г. Калинина, Ю.А. Шляпников // *Пластические массы*.– 2005.– № 12.– С. 5–6.
- Лин, Д.Г. Эффективность фенольного антиоксиданта при различных способах его введения в полиэтилен, содержащий дисперсные наполнители / Д.Г. Лин, Е.В. Воробьева // *Журнал прикладной химии*.– 2013.– Т. 85, №1. – С. 89–95.
- Tager, A.A. The porous structure of polymers and the mechanism of sorption / A.A. Tager, M.V. Tsilipotkina // *Russian Chemical Reviews (Uspekhi Khimii)*.– 1978.– Vol. 47, N 1.– P. 83–97. (DOI: <https://doi.org/10.1070/RC1978v047n01ABEN002205>)
- Шляпников, Ю.А. Антиокислительная стабилизация полимеров / Ю.А. Шляпников, С.Г. Кирюшкин, А.П. Марьин. – М.: Химия. – 1986.– 252 с.
- Шляпников, Ю.А. Роль топологического беспорядка в физико-химии полимеров / Шляпников Ю.А. // *Успехи химии*. – 1997.– Т.66, №11.– С. 1064–1076.
- Марьин, А.П. Особенности растворения низкомолекулярных веществ в полимерах: автореф. дис... докт. хим. наук: 02.00.06 / А.П. Марьин; Институт химической физики им. Н.Н.Семенова.– М.:1992.– 40 с.
- Richaud, E. Kinetic modelling of stabilization coupled with stabilizer loss by evaporation. Case of dithioester stabilized polyethylene / E. Richaud, C. MonchyLeroy, X. Colin, L. Audouin, J. Verdu // *Polymer Degradation and Stability*.– 2009.– Vol. 94, N 11.– P. 2004–2014.
- Рапопорт, Н.Я. Влияние надмолекулярной структуры изотактического полипропилена на растворимость и коэффициент диффузии антиоксидантов / Н.Я. Рапопорт, Ю.А. Шляпников, Б.А. Громов, В.З. Дубинский // *Высокомолекулярное соед. (серия А)*.– 1972.– Т.14, №7.– С.1540–1544.
- Koros, W.J. Design considerations for measurement of gas sorption in polymers by pressure decay / W.J. Koros, D.R. Paul // *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*.– 1976.– Vol. 14, N 10.– P. 1903–1907. (DOI: 10.1002/pol.1976.180141014)
- Bair, H.E. Exudation of an antioxidant additive from thin polyethylene films / H.E. Bair // *Polymer Engineering & Science*.– 1973.– Vol.13, N 6.– P. 435–439.
- Короткова, С.Д. Определение массовых концентраций стабилизаторов ирганокс1010 и ирганокс МД1024 при их совместном присутствии в композициях полиэтилена / С.Д.Короткова, Ч.Б.Медведева, Л.Г.Морозова // *Химия и компьютерное моделирование. Бултеровские сообщения*. – 2002. – № 8. Тезисы Поволжской конференции по аналитической химии.
- http://chem.kstu.ru/butlerov_comm/vol3/cda5/data/jchem&cs/russian/n9/app19/analit2001/pdf/1ach146.pdf
- Lambert, J.B. Organic Structural Spectroscopy / J.B. Lambert; H.F. Shurvell; D.A.Lightner; R.G. Cooks. – Prentice Hall: Upper Saddle River, 1998.– 375 p.
- Дехант, И. Инфракрасная спектроскопия полимеров / И. Дехант; пер. с нем. под ред. Э. Ф. Олейника. – М.: Химия, 1976. – 472 с.
- Lobo, H. Handbook of plastics analysis / H. Lobo, J.V. Bonilla. – New York: Marcel Dekker, Inc., 2003. – 656 p.
- Grassie, N. Polymer Degradation and Stabilization / N. Grassie, G. Scott. – New York: Cambridge, New Rochelle Melbourne, 1988. – 232 p.

D.G. Lin and E.V. Vorobyova

The change in the efficiency of polyethylene inhibition during the diffusion saturation of the polymer melt with an antioxidant

It is shown that an increase in the pressing time of polyethylene containing phenolic antioxidants (irganox1010, agidol 2) leads to a decrease in the thermal and oxidation resistance of polyethylene. In order to explain the result obtained by IR spectroscopy, changes in the molecular structure of antioxidant additives were studied when the composite was influenced by pressure, time and concentration factors of the antioxidant. It is established that during the press treatment, in addition to the diffusion saturation of the polymer melt with the antioxidant and the products of its transformations, an additional process occurs – the destruction of its hydroxyl groups. The consequence of this process is a decrease in the effectiveness of polymer inhibition.

Keywords: polyethylene, thermooxidation, phenolic antioxidants, antioxidant efficiency, thermooxidation resistance, induction oxidation period, pressing.

Поступила в редакцию 22.05.2017.

© Д.Г. Лин, Е.В. Воробьева, 2017