

Е. В. Воробьева¹, Е. Н. Волнянко²

¹г. Гомель, ГГУ имени Ф. Скорины

²г. Гомель, ИММС имени В. А. Белого

ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНАЯ СТОЙКОСТЬ ИНГИБИРОВАННОГО ПОЛИЭТИЛЕНА, НАПОЛНЕННОГО НАНОЧАСТИЦАМИ ОКСИДА ЖЕЛЕЗА

Особые свойства наноразмерных частиц позволяют создавать материалы с качественно новыми характеристиками, расширять области их применения. В представленной работе использовали наноразмерные частицы двойного оксида железа Fe_3O_4 или $FeO \cdot Fe_2O_3$. Известно, что оксид железа (II, III) традиционно используют при создании электродов, в качестве наполнителей для композиционных материалов, поглощающих электромагнитные волны, в пищевой промышленности и медицине [1]. В настоящее время, благодаря ценовой

доступности и биосовместимости, наноразмерные частицы Fe_3O_4 нашли применение в магнитно-жидкостной гипертермии при лечении поврежденных клеток или для удаления патогенных микроорганизмов, для разрушения бактериальных биопленок [2], в качестве диагностических и терапевтических средств [3]. Значительное количество исследований посвящено созданию полимерных нанокомпозитов на основе полиэтилена, содержащих в качестве наполнителя наночастицы Fe_3O_4 . При действии переменного магнитного поля они обеспечивают локальный нагрев, что используется для создания теплопроводных и электропроводящих материалов. Предложенные учеными термоэмиссионные и автоэмиссионные модели композитов полиэтилен-оксид железа дают хорошее объяснение электропроводности в образцах, при этом доказано, что центры захвата в аморфной области полиэтилена высокой плотности играют важную роль в электропроводности композита [4, 5].

При создании композитов полиэтилен-оксид железа, безусловно, встает вопрос об их термоокислительной стойкости. Известно, что железо и его соединения, являются активными катализаторами процесса окисления полиэтилена [6, 7], а температура многократно ускоряет течение всех каталитических реакций. Обычно ингибирование процессов окисления обеспечивается введением антиокислительных добавок или антиоксидантов, однако термоокислительная стойкость конечного композита может изменяться не аддитивно, вследствие антагонистических и синергических эффектов. Кроме того, малопредсказуемо поведение антиоксидантов при воздействии ультразвука, который применяется при распределении наночастиц в композите. Поэтому цель работы – исследование термоокислительной стойкости полиэтилена, наполненного наночастицами оксида железа и содержащего антиоксидант фенольного типа.

В исследованиях применяли порошкообразный полиэтилен высокой плотности (ГОСТ 16338, марка 20308-005), антиоксидант фенольного типа ирганокс 1010 (эфир 3,5-дитретбутил-4-гидроксифенилпропионовой кислоты и пентаэритрита), и наноразмерный порошок Fe_3O_4 (размер частиц 20–30 нм, чистота 99 %). Полимерные композиции получали путем приготовления точных навесок порошка полиэтилена, антиоксидантов и нанонаполнителей. С целью равномерного распределения наночастиц в полимерной матрице применяли ультразвуковое облучение частотой 20 кГц в течение 3 минут на установке УЗДН -1-1УЧ.2. После испарения растворителя (ацетона) композицию еще раз перемешивали и получали пленочные образцы методом термического прессования.

Термоокислительную стойкость оценивали методом ИК-спектроскопии, исследуя контрольную полосу поглощения 1720 см^{-1} , и характеризовали величиной продолжительности индукционного периода окисления (ИПО) полимера при термовоздействии. ИК-спектры снимали на ИК-Фурье-спектрофотометре Vertex 70, расчет площадей полос поглощения вели по методу базовой линии, используя для этого стандартный пакет программ OPUS 7.0.

Результаты исследований представлены графически на рисунке 1. Полиэтиленовая пленка, содержащая только антиоксидант ирганокс 1010 характеризуется достаточно высокой термоокислительной стойкостью, ее ИПО составляет 31–32 часа (рисунок 1, кривая 1). Аналогичный полимерный образец содержащий антиоксидант, но полученный без воздействия ультразвука характеризуется примерно таким же по продолжительности ИПО.

Образцы с нанонаполнителем Fe_3O_4 и антиоксидантом ирганоксом 1010 имеют более низкую термоокислительную стойкость – ИПО пленок сокращается с 32 до 20–8 часов (рисунок 1, кривые 2–5). То есть нанонаполнитель, оксид железа, проявляет каталитическое влияние на окислительные превращения полиэтилена. С ростом концентрации нанонаполнителя ИПО композитов сокращается, коэффициент корреляции Пирсона между этими показателями составляет -0,94544. Тем не менее, образец, содержащий 1 % Fe_3O_4 , имеет ИПО почти в 10 раз выше, чем матричный полимер, имеющий значение ИПО 2 часа.

Таким образом, термоокислительная стойкость трехкомпонентных композитов полиэтилен-оксид железа-ирианокс1010 существенно зависит от концентрации нанонаполнителя в его составе, при концентрациях 1–10 % такая зависимость близка к линейной. Для нанокомпозитов полиэтилен-оксид железа по прежнему актуальным является поиск синергических эффектов и новых антиоксидантов, позволяющих дезактивировать каталитическое влияние металлсодержащего наполнителя.

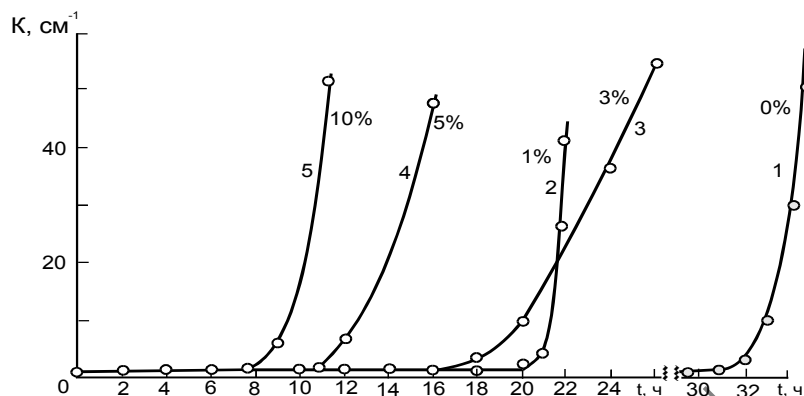


Рисунок 1 – Зависимость показателя экстинкции полосы поглощения 1720 см^{-1} K_{1720} (см^{-1}) в ИК-спектрах полиэтиленовых пленок, содержащих 0,1 % масс. Ирганокса 1010 и нанонаполнитель оксид железа (концентрация отмечена на кривых) от продолжительности термоокисления пленок t (ч) при 150 °C на подложках из КВг. Формирование образцов проводили при использовании ультразвука

Список использованных источников

1 Блайт, Э. Р. Электрические свойства полимеров / Э. Р. Блайт, Д. Блур. – Москва : ФИЗМАТЛИТ. – 2008. – 376 с.

2 Reactive Extrusion Strategies to Fabricate Magnetite–Polyethylene Nanocomposites with Enhanced Mechanical and Magnetic Hyperthermia Properties / S. F. Situ, J. Cao, C. Chen, E. C. Abenojar, J. M. Maia and A. C. Samia // *Macromol. Mater. Eng.* – 2016. – Vol. 301. – P. 1525–1536. doi:10.1002/mame.201600249

3 Structural effects on the magnetic hyperthermia properties of iron oxide nanoparticles / Eric C. Abenojar, Sameera Wickramasinghe, Jesbaniris Bas-Concepcion, Anna Cristina S. Samia // *Progress in Natural Science: Materials International.* – 2016. – Vol. 26, Issue 5. – P. 440–448.

4 Lee, S. H. The electrical properties of magnetite loaded polyethylene composites / S. H. Lee, G. Heo, K. H. Kim, J. S. Choi // *J. Appl. Polym.* – 1987. – Vol. 34. – P. 2537–2545. doi:10.1002/app.1987.070340717

5 Transport properties of magnetite-high density polyethylene composites / K. H. Kim, S. H. Lee, G. Heo, J. S. Choi // *Journal of Physics and Chemistry of Solids.* – 1987. – Vol. 48, Issue 10. – P. 895–901

6 Lin, D. G. Solid phase oxidation of polyethylene coatings on metals / D. G. Lin // *J. Appl. Polym. Sci.* – 1994. – Vol. 54. – P. 1789–1793. doi:10.1002/app.1994.070541201

7 Калнинь, М. М. О температурно-временной зависимости процесса образования адгезионной связи системы наполненный полиэтилен-сталь / М. М. Калнинь, Е. О. Мет-нидзе, В. П. Карливан // *Высокомолек. соед. Сер.А.* – 1971. – Т. 13, № 1. – С. 38–43.