

*Д.Г. ЛИН, Е.В. ВОРОБЬЕВА*

## **ВЛИЯНИЕ АНТИОКСИДАНТОВ НА ОКИСЛЕНИЕ ПОЛИЭТИЛЕНА, КАТАЛИЗИРУЕМОЕ МЕДЬЮ**

(Гомельский государственный университет им. Франциска Скорины)

*Изучено влияние фенольного и аминного антиоксидантов (АО) на окисление полиэтилена, контактирующего с медью. Установлено, что химическая природа АО в значительной мере определяет развитие процессов контактного окисления. Индукционный период окисления (ИПО) ингибированного полиэтилена при его контактировании с медью может либо сокращаться (при ингибировании фенольным АО), либо увеличиваться (при ингибировании аминным АО). Такое положение связывается с непосредственным воздействием на АО меди или ее соединений – продуктов контактных реакций. Приведены экспериментальные данные, подтверждающие эти предположения.*

### **ВВЕДЕНИЕ**

Формирование композиционных металло-полимерных материалов (слоистые конструкции

полимер-металл, армированные и наполненные металлами полимеры) при повышенных температурах в среде воздуха, как правило, сопровождается

ся интенсивными окислительными превращениями полимеров. Разветвленная поверхность адгезионного контакта оказывает влияние на развитие этих превращений, в большинстве случаев, катализируя их. Поэтому исследование контактного окисления полимеров на металлических подложках представляет не только научный, но и технологический интерес. Проведенные исследования [1-4], показали, что катализ окисления полиэтилена в контакте с металлами, в первую очередь, обусловлен переносом в объеме полимера металлосодержащих соединений – продуктов контактных реакций, ускоряющих окислительный процесс. В связи с этим существует проблема дезактивации каталитического действия переносимых соединений металлов. Один из путей решения данной проблемы заключается в использовании АО – веществ подавляющих окисление полимера.

Первые результаты исследований окисления ингибированного полиэтилена на активной подложке – меди приведены в работах [5,6]. Показано, что контакт полиэтиленовых пленок с медной подложкой ускоряет расход фенольного антиоксиданта (тиоалкофен МБП) и при достаточно низкой концентрации модификатора начинается автокаталитическое окисление полимера. Вместе с тем, в литературе имеются и противоположные данные. Так, в [7] показано, что неактивная к окислению полипропилена добавка сульфата меди способствует увеличению ИПО полимера при ингибировании его ностаноксом ОЗ (АО фенольного типа). Окисление полиэтилена в контакте с медью затормаживают также производные гидразина, салициловой и щавелевой кислот [8]. Предполагается, что эти соединения образуют с ионами меди комплексные соединения, неактивные к окислению полимера. Целью данной работы явилось изучение влияния антиоксидантов различных классов (амины и фенолы) на окисление полиэтилена в контакте с медью.

#### МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И МАТЕРИАЛЫ

В экспериментах использовали порошок полиэтилена низкого давления (ГОСТ 16338-85, марка 20308-005), из которого методом термического прессования (температура 150°C, продолжительность 30-90с.) получали образцы для исследований. Применяли два вида образцов: полиэтиленовые покрытия на медной подложке и пленки полиэтилена, наполненные дисперсной медью (марка М1, размер частиц не более 50 мкм). В качестве подложек для покрытий кроме медной фольги (марка М1) использовали пластины из КВг – подложки прозрачные в ИК-области.

В роли добавок, ингибирующих окисление, применяли: ирганокс (irganox ХР 620) – АО фе-

нольного типа и неозон Д (antage D) – АО аминного типа. Как известно [9], оба этих АО, несмотря на различия в химической структуре, имеют схожий механизм ингибирования – обрывают окисление, взаимодействуя с пероксильными радикалами. Введение АО в полимер производили либо путем их механического смешивания, либо путем погружения полимерного порошка в раствор АО с последующим высушиванием растворителя.

Окисление образцов осуществляли на воздухе в термошкафах.

В ходе испытаний оценивали накопление в полимере карбонильных групп, используя для этого метод ИК-спектроскопии [1,3]. Анализы проводили на двухлучевом инфракрасном спектрофотометре IR-75 (фирма Карл-Цейсс, Иена) при скорости сканирования 160 см<sup>-1</sup>/мин. Для анализа пленки полиэтилена либо отделяли от подложек (медь), либо испытывали без отделения (пластины из КВг). Степень окисления характеризовали оптической плотностью полосы поглощения 1720 см<sup>-1</sup> в ИК-спектрах пленок. Оптическую плотность определяли методом базовой линии, внутренним стандартом служила полоса поглощения 1460 см<sup>-1</sup>.

Для количественной оценки содержания металла (меди) в объеме полимера использовали метод переменного-токовой вольтамперометрии [10]. Исследования проводили на полярографе ПУ-1 с ртутным капаящим катодом, анодом служила донная ртуть. Пленки покрытий, отделенные после окисления от подложек, озоляли в муфельной печи, и полученный зольный остаток использовали для получения рабочих растворов. Количественное определение металла подложки (меди) проводилось методом калибровочных кривых. В качестве фонового электролита использовали раствор соляной кислоты.

#### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЙ

На рис. 1 приведены данные по накоплению карбонильных групп в ингибированных полиэтиленовых пленках (толщина 100 мкм), окисляемых для сравнения на активной (медь) и пассивной (КВг) подложках [3]. Как и ожидалось, при введении в полимер фенольного АО ИПО пленок на меди сокращается (рис. 1, кривые 6, 7). Если в качестве показателя относительной активности меди использовать отношение ИПО полимера на пассивной и активной подложках ( $\text{ИПО}_{\text{пас}}/\text{ИПО}_{\text{акт}}$ ), то с ростом концентрации АО этот показатель вначале увеличивается, а затем стабилизируется на постоянном уровне (таблица 1). При ингибировании полиэтилена аминным АО результат оказался совершенно противоположным – ИПОакт выше ИПОпас (рис. 1, кривые 3, 4). Другими сло-

вами, аминный АО в пленках, окисляемых на меди, превращается в более эффективный АО. Соответственно, зависимость показателя относительной активности подложки от концентрации аминного антиоксиданта имеет антибатный характер по сравнению с аналогичной зависимостью для фенольного АО (таблица 1).

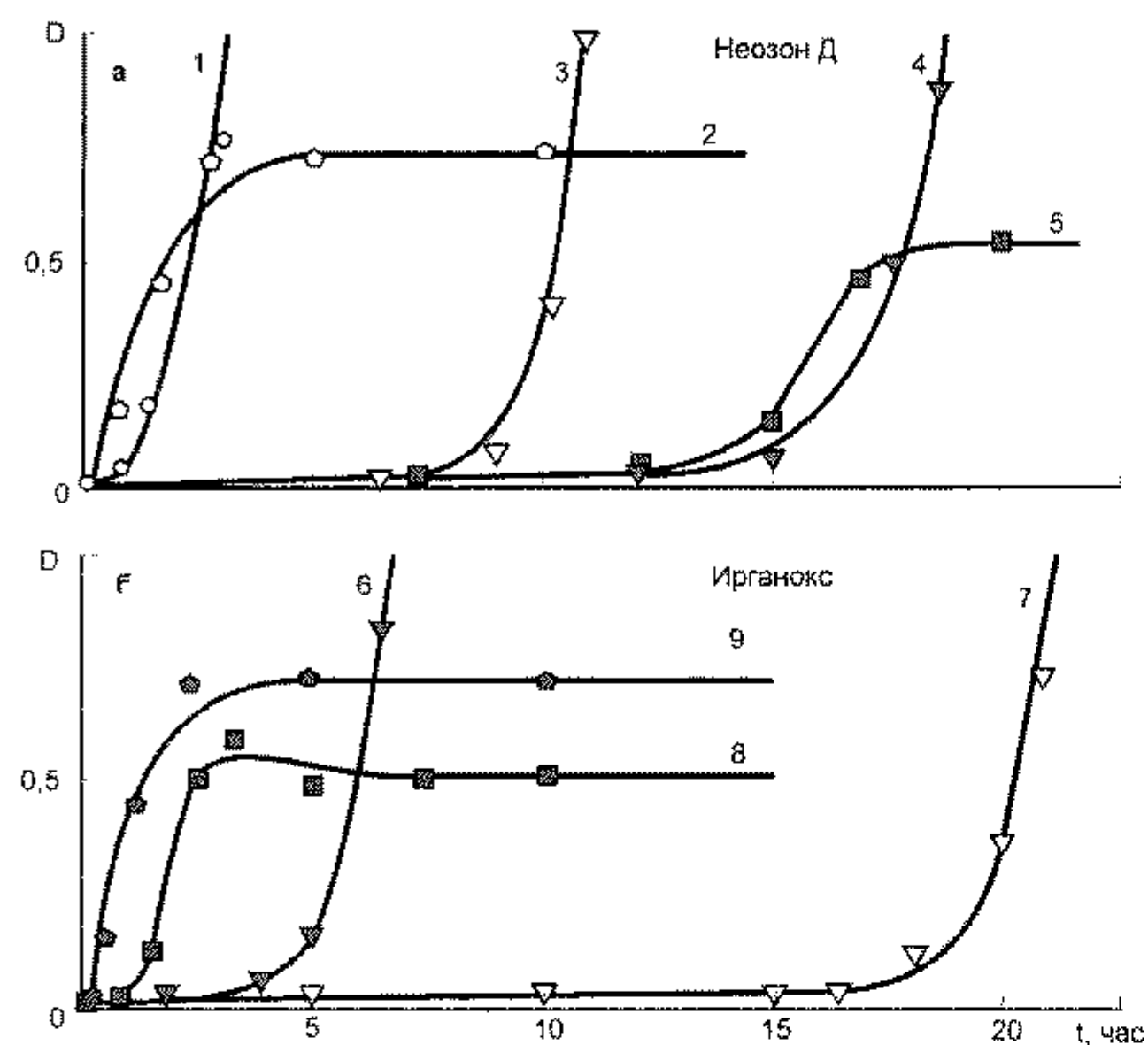


Рис. 1. Накопление карбонильных групп в полиэтиленовых пленках, содержащих 0% АО (1,2,9); 0,3% масс. неозона Д (3-5); 0,1% масс. ирганокса (6-8) и 10% масс. дисперсной меди (5,8,9), окисляемых при температуре 150°C на медной (2,4,6) и на KBr (1,3,5,7-9) подложках. Толщина пленок 100 мкм.

Fig. 1. Accumulation of carbonyl groups in polyethylene films containing AO, 0 wt.% (1, 2, 9); Neozon D, 0.3 wt.% (3-5); Irganox, 0.1 wt.% (6-8) and dispersed copper, 10 wt.% (5, 8, 9). The films were oxidized at temperature 150°C on copper (2, 4, 6) and on KBr (1, 3, 5, 7-9) substrates. The films thickness is 100 μm.

Результаты исследований окисления ингибированных пленок на медных подложках получили подтверждение при исследовании другого

вида образцов – полиэтилена, наполненного порошком меди (окисление пленок в данном случае проводили на пластинах из KBr). При введении меди в полимер, ингибированный фенольным АО, ИПО сокращается (рис.1, кривые 7, 8), а в пленки, ингибированные аминным АО, наоборот, увеличивается (рис.1, кривые 3, 5). Зависимости показателя относительной активности медного наполнителя от концентрации АО представлены в табл. 1. Обращает на себя внимание тот факт, что при введении порошка меди в полиэтилен, ингибированный фенольным АО, ИПО сокращается в большей степени (показатель ИПО<sub>пасс</sub>/ИПО<sub>акт</sub> выше), чем при окислении этого полимера на медной подложке. В случае полиэтилена, ингибированного аминным АО, наоборот, влияние подложки на ИПО оказывается более сильным, чем влияние наполнителя (табл. 1).

Кинетические зависимости накопления карбонильных групп в пленках ингибированного полимера, содержащего медный наполнитель, как и аналогичные зависимости для наполненного неингибированного полимера, после истечения ИПО имеют вид кривых с насыщением (рис.1, кривые 5, 8, 9), то есть катализ окисления сменяется его ингибированием. Такой же характер зависимости имеет место при окислении пленок неингибированного полиэтилена на медной подложке (рис.1, кривая 2). Поэтому поведение ингибированных пленок (толщина 100 мкм) на медной подложке оказалось неожиданным – на кинетических зависимостях накопления карбонильных групп нет перехода от катализа к подавлению окислительного процесса (рис.1, кривые 4, 6). Такое положение, на наш взгляд, может быть объяснено относительно низкой скоростью накопления медьсодержащих соединений в пленках ингибированного полиэтилена, окисляемых на медной подложке.

Таблица 1.

Зависимость относительного показателя активности меди (ИПО<sub>пасс</sub>/ИПО<sub>акт</sub>) от концентрации в полимере АО и вида образцов.

Table 1.

Dependence of the relative activity index of copper (IPO<sub>passive</sub>/IPO<sub>active</sub>) on AO concentration in the polymer and on the type of samples.

АО и его концентрация, %масс.	Ирганокс (фенольный АО)							Неозон Д (аминный АО)					
	0	0,05	0,10	0,15	0,20	0,25	0,30	0	0,10	0,15	0,20	0,25	0,30
Вид образцов													
ПЭ пленки на медной подложке	1	–	3,8	–	5,2	–	5,4	1	0,60	–	0,56	–	0,56
ПЭ пленки, наполненные медью [Cu]=10%масс.	1	8,0	12,0	14,5	12,7	11,7	11,2	1	0,63	0,67	0,70	0,67	0,66

Как было показано в работах [1-4], переход от катализа к ингибированию окисления полиэтилена на меди связан с двойственным характером действия переносимых металлсодержащих соединений. При малых концентрациях они выступают в роли катализатора окислительного процесса, при больших, наоборот, подавляют его. Поэтому наступление ингибирования в пленках полиэтилена, окисляемых на меди, является следствием того, что в объеме достигнута необходимая (критическая) концентрация медьсодержащих соединений (карбонилатов меди). Если накопление карбонильных групп в полимере протекает достаточно быстро (большая толщина пленки, высокая скорость окисления), то к моменту достижения значения оптической плотности равной 1 (более высокие значения оптической плотности лежат за пределом измерений на спектрофотометре) критическая концентрация меди еще не достигается. Переход к стадии ингибирования наступит позже, однако он не будет зафиксирован из-за высокого содержания в пленке карбонильных групп, превышающего допустимый предел измерений на спектрофотометре. В данном случае о наступлении ингибирования окисления можно судить только по прекращению переноса металла в пленку.

Логичным было предположить, что при уменьшении толщины пленки полиэтилена, окисляемой на меди, будет сокращаться время, необходимое для накопления в полимере критической концентрации медьсодержащих соединений. Тогда общее содержание карбонильных групп в пленке будет ниже и переход от катализа к ингибированию может быть зафиксирован по данным измерений оптической плотности. Результаты эксперимента подтвердили это предположение. На рис.2 приведены данные, из которых видно, что при уменьшении толщины пленки со 100 до 70 мкм на кинетических зависимостях накопления карбонильных групп появляется участок стабилизации, свидетельствующий об ингибировании окисления (кривые 2, 3, 5, 6). При переходе к стадии ингибирования перенос меди в пленку прекращается (рис.2, кривые 3', 6'). Чем тоньше пленка полимера, тем ниже предельные уровни содержания карбонильных групп (рис.2, кривые 3, 4, 6, 7) и концентрации металла (рис.2, кривые 3', 4', 6'). Уменьшение толщины пленки усиливает эффект влияния подложки на развитие окисления в ингибированном полимере. Это подтверждается, например, тем, что для более тонких пленок ИПО изменяется (сокращается в случае фенольного и увеличивается в случае аминного АО) в большей степени, чем для более толстых пленок (рис.2, кривые 2-4, 5-7).

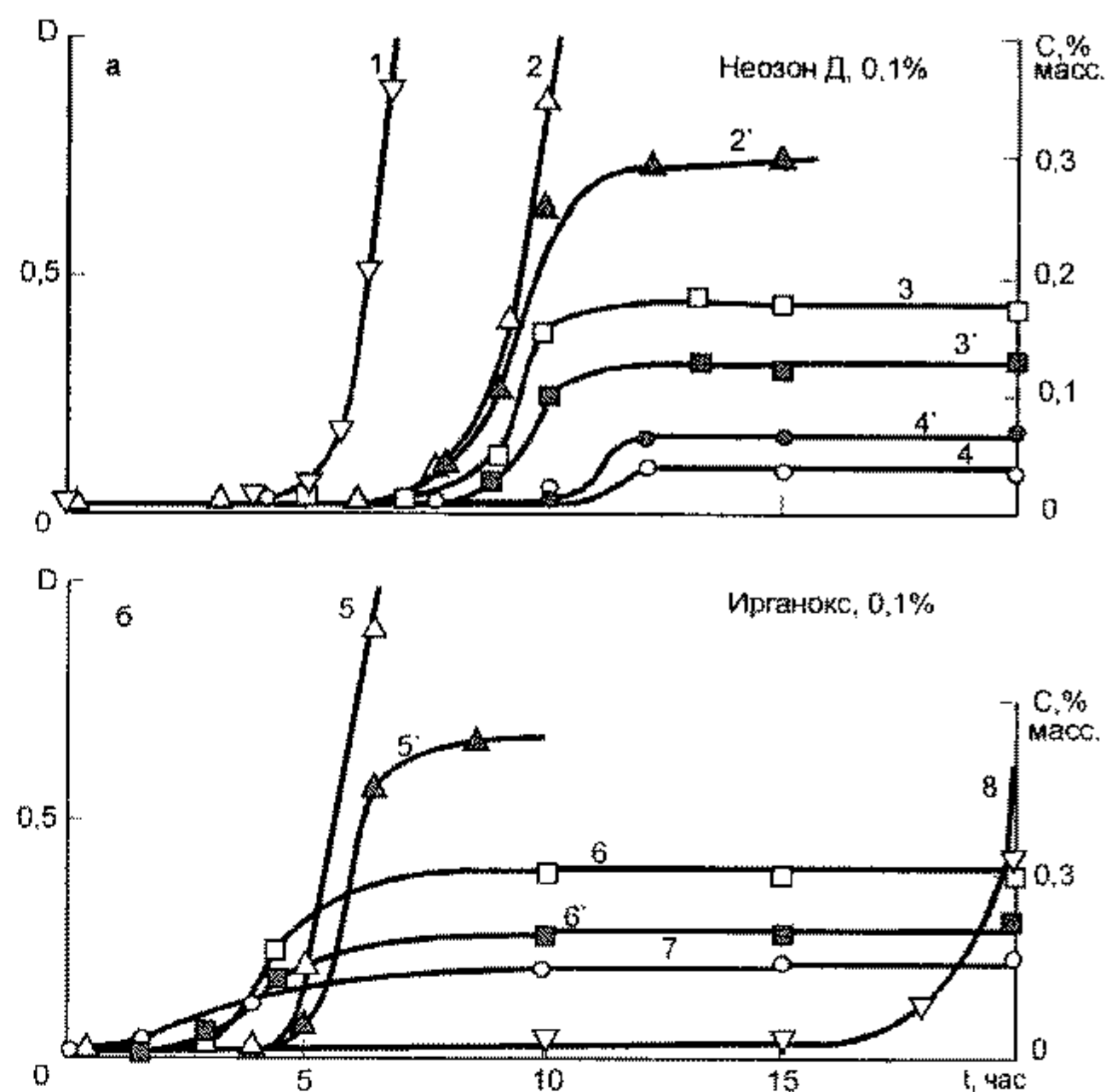


Рис. 2. Накопление карбонильных групп (1-8) и меди (2'-6') в полиэтиленовых пленках, содержащих 0,1% масс. неозона Д (а) и ирганокса (б), окисляемых при температуре 150°C на медной (2-7, 2'-6') и KBr (1,8) подложках. Толщина пленок (мкм): 100 (1,2,2',5,5',8); 70 (3,3',6,6'); 50 (4,4',7).

Fig. 2. Accumulation of carbonyl groups (1-8) and copper (2'-6') in polyethylene films containing Neozon D, 0.1 wt.% (a) and Irganox, 0.1 wt.% (b). The films were oxidized at temperature 150°C on copper (2-7, 2'-6') and KBr (1, 8) substrates. The films thickness in  $\mu\text{m}$ : is is 100 (1, 2, 2', 5, 5', 8); 70 (3, 3', 6, 6'); 50 (4, 4', 7).

Очевидно, что при окислении наполненного медью полиэтилена (концентрация наполнителя 10% масс.) полимерные прослойки между частицами наполнителя являются достаточно тонкими образованиями и поэтому даже при относительно большой толщине образца (100мкм) удается зафиксировать эффект перехода к ингибированию (рис.1, кривые 5, 8). Если концентрацию наполнителя в пленке уменьшать, то толщина прослоек будет увеличиваться и, соответственно, должен расти уровень степени окисления на участке ингибирования. В результате, при некотором (достаточно малом) содержании в полимере дисперсной меди, как и в случае относительно толстых пленок на медной подложке, мы не сможем зафиксировать переход от катализа к ингибированию окисления.

Закономерно встает вопрос – почему контакт с медью полиэтилена, ингибированного схожими по механизму действия АО, приводит в случае фенольного АО к сокращению ИПО, а в случае аминного, наоборот, к увеличению ИПО? Полярнографический анализ зольного остатка полимерных пленок, отделенных от медной подложки показал, что независимо от природы АО, уже на стадии ИПО происходит перенос в объем пленки

микроколичеств меди (табл. 2). Это позволяет допустить, что влияние подложки на окисление ингибированного полимера может осуществляться через непосредственное взаимодействие меди (или ее соединений) с АО.

Таблица 2.

Накопление меди (% масс.) в ингибированных полиэтиленовых пленках на стадии индукционного периода окисления (концентрация антиоксиданта 0,3% масс.).

Table 2.

Accumulation of copper (wt.%) in inhibited polyethylene films on the stage of the induction period of oxidation (AO concentration, 0.3 wt.%).

Продолжительность окисления при 150°C, час	Антиоксидант	
	Неозон Д	Ирганокс
0	0,000	0,000
2	0,0087	-
3	0,0097	0,0010
6	0,0098	0,0095
8	-	0,0180

Сходство выбранных АО в механизме ингибирования окисления определяется наличием в их структуре подвижного атома водорода. При взаимодействии с пероксильными радикалами этот водород отщепляется с образованием гидроперекиси и малоактивного радикала АО. В ходе такого превращения АО расходуется и по окончании этого процесса начинается автокаталитическое окисление полимера.

В фенольном АО подвижный водород входит в состав гидроксильной (спиртовой) группы. Известно [11], что медь и ее соединения являются катализаторами процесса дегидрирования спиртов, при котором они превращаются в альдегиды. Отсюда следует, что помимо участия фенольного АО в реакциях с радикалами, возможен второй путь его расходования – в реакциях дегидрирования. Этот путь непосредственно не связан с торможением окислительного процесса, однако дополнительное расходование АО в реакции дегидрирования приводит к сокращению ИПО, что и наблюдается в действительности.

В аминном АО подвижный водород входит в аминную группу. В литературе имеются сведения [12], что взаимодействие меди (соединений меди) с азотсодержащими соединениями приводит к образованию комплекса - хелатного соединения меди с аминными группами, тормозящего окислительный процесс. Встает вопрос, взаимодействует ли аминный АО непосредственно с медной подложкой (или с частицами меди в наполненном ма-

териале) или он взаимодействует с медьсодержащими продуктами переноса. Косвенный ответ на этот вопрос могут дать результаты следующего эксперимента.

Неозон Д помещали на медную подложку и термообработывали на воздухе (время термообработки 10 часов, температура 150°C). Полярографический анализ зольного остатка АО показал наличие в нем меди до 0,1% масс. После термообработки АО вводили в полиэтилен (в данном случае применяли вариант введения АО из растворителя) и по величине ИПО оценивали его ингибирующую способность. Параллельно проводили исследования с необработанным АО. Оказалось, что термообработка АО на воздухе в контакте с медью в значительной мере повышает его ингибирующую способность – при концентрации АО 0,1% масс. ИПО увеличивается с 5,5 до 14 часов.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, ИПО ингибированного полиэтилена при контактировании с медью может, как сокращаться (при ингибировании фенольным АО), так и увеличиваться (- аминным АО). Такое положение связывается с непосредственным воздействием на АО меди и ее соединений – продуктов контактных реакций. В случае фенольного АО предполагается, что его расход увеличивается в связи с катализируемым отщеплением водорода от гидроксильной группы АО. Увеличение ингибирующей способности аминного АО объясняется образованием при взаимодействии с медью или ее соединениями хелатных комплексов. Приведены экспериментальные данные, подтверждающие это предположение.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. **Lin D.G.** Journal of Applied Polymer Science. 1994. Vol. 54. P. 1789-1793.
2. **Лин Д.Г.** Пластические массы. 1988. №12. С. 52-53.
3. **Лин Д.Г.** Научные основы создания слоистых металлополимерных машиностроительных материалов с использованием термопластов и эластомеров: Дис... д-ра тех. наук: 08.04.93. Гомель. 1993. 52с.
4. **Egorenkov N.I., Lin D.G. Belyi V.A.** Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Ed. 1975. Vol. B. P. 1493-1498.
5. **Лин Д.Г.** Изв. АН БССР. Серия физико-технических наук. 1978. №3. С. 126.
6. **Egorenkov N.I., Lin D.G. Belyi V.A.** Journal of Thermal Analysis. 1976. Vol.10. P.375-362.
7. **Felipe A.** Polym. Degrade and Stab. 1988. Vol.10. P. 237-255.
8. **Wagner H.** //MACRO-87: 31 st IUPAC Makromol. Symp.- Merseburg 1987. S.133.
9. **Денисов Е.Т.** Окисление и деструкция карбоцепных полимеров. Л.: Химия. 1990. 288с.

10. Свириденко В.Г., Лин Д.Г., Елисеева И.М.  
Журн. аналит. химии. 1987. Т. 42. №8. С. 1525-1527.
11. Долгов В.Н. Катализ в органической химии. Л.:

Госхимиздат. 1959. 808с.

12. Старение и стабилизация полимеров. / Под ред.  
М.Б. Неймана. М.: Наука. 1964. 332с.

Кафедра общей физики