

УДК547.56:542.943-92'78:546.56-3:544.234.6:678.742.2
**АНТАГОНИЗМ ФЕНОЛЬНОГО АНТИОКСИДАНТА
И МЕДЬСОДЕРЖАЩЕГО НАПОЛНИТЕЛЯ
ПРИ СТАБИЛИЗАЦИИ ПОЛИЭТИЛЕНА**

Е.В. Воробьева, к.х.н., доцент

Гомельский государственный университет им. Франциска Скорины,
г.Гомель, Беларусь

Известно, что термопласты существенно уступают металлам по показателям прочности, устойчивости к трению, деформации. Инженеры-технологи решают эту проблему путем создания целого ряда металлополимерных композиционных материалов, слоистых или наполненных. Получаемые металлополимерные материалы характеризуются высокими показателями прочности, твердости, в тоже время они более легкие, гибкие по сравнению с металлами [1]. При эксплуатации металлополимерных композитов или изделий из них, актуальным и сложным является вопрос стабилизации полимерного связующего, так как при термовоздействии в расплав полимера проникают ионы металлов (медь, железо, никель, свинец, марганец, цинк, кобальт и др.), которые являются активными катализаторами окисления органической части материала [2]. Для увеличения продолжительности эксплуатационного периода композитов к полимеру добавляют антиокислительные добавки, или антиоксиданты. В результате образуется сложная трехкомпонентная система (полимер, антиоксидант, металл), стабилизация которой часто сопровождается неаддитивными явлениями (синергизм, антагонизм) [3].

Целью настоящей работы было изучение термоокислительных свойств трехкомпонентной системы «полиэтилен – наполнитель дисперсная медь – антиоксидант ирганокс 1010», а также изучение структурных изменений изучаемых композитов при термоокислении.

Плёночные образцы получали путем термопрессования порошковых композиций полиэтилена, антиоксиданта и наполнителя. В исследованиях использовали порошкообразный нестабилизированный полиэтилен низкого давления (ГОСТ 16338-85, марка 20308-005), дисперсную медь (марка М1, размер частиц 5-10 мкм) и антиоксидант фенольного типа ирганокс 1010 (4-окси-3,5-ди-*трет*-бутилпропионовой кислоты пентаэритритовый эфир). Испытания полученных пленок проводили в термощкафах при температуре 150°C, при этом пленки наплавливали на подложках в виде кристаллов из KBr (материал прозрачный в ИК-области спектра). Степень окисления оценивали по интенсивности полосы 1720 см⁻¹ в ИК-спектрах полимерных пленочных образцов [4]. Спектры образцов снимали на ИК-Фурье-спектрометре Vertex-70 (фирма Brüker, Германия). Для экспериментов также использовали термостатирующую приставку Р/Н 21525, входящую в комплект прибора. Расчеты площадей полос поглощения вели по методу базовой линии, используя для этого стандартный пакет

программ OPUS 6.5 для Фурье-спектрофотометра, значения площадей полос поглощения выражали в усл. ед.

Индукционный период окисления (ИПО) оценивали как время от начала изотермического окисления (150°C) до достижения в полимерной пленке коэффициента экстинкции полосы 1720 см^{-1} величины 4 усл. ед. (для пленки толщиной 100 мкм (0,1 мм) – площади 0,4 усл. ед.). По величине ИПО судили о термоокислительной стойкости полимерного композита.

Экспериментальные данные показывают, что введение фенольного антиоксиданта (ирганокса 1010) в полиэтилен приводит к устойчивой стабилизации полимера – при содержании антиоксиданта 0,1% масс. в полимере пленка толщиной 100 мкм имеет ИПО 31 час (рисунок 1, кривая 2). ИПО аналогичного образца без антиокислительной добавки составляет всего 1,5 часа (рисунок 1, кривая 1), а пленки, содержащие 1% дисперсной меди, характеризуются ИПО около 1 часа (рис.1, кривая 3). Предположительный аддитивный результат по продолжительности ИПО пленки, содержащей 0,1% ирганокса 1010 и 1% дисперсной меди – около 20 часов. Однако, экспериментальные данные по термоокислению таких образцов показывают продолжительность ИПО всего 1,75 часа (рис.1, кривая 4). То есть результат стабилизации композита не аддитивный, а антагонистический, эффективность вводимого антиоксиданта очень низкая.

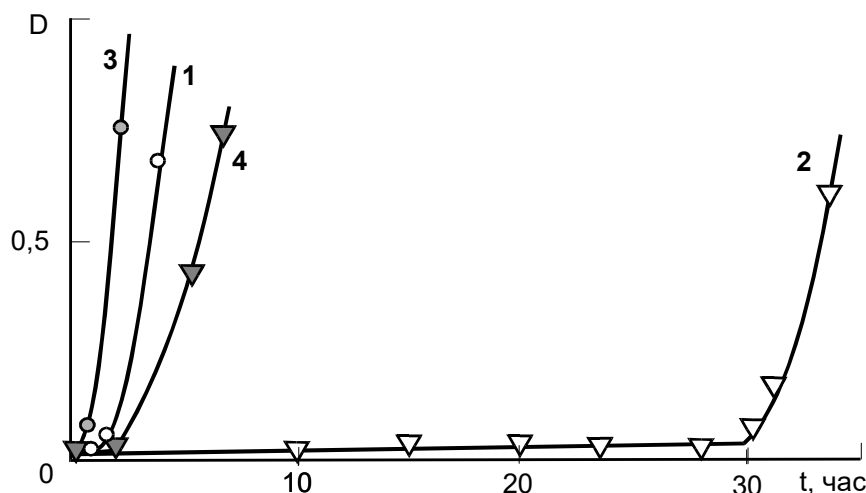


Рис. 1. Накопление карбонильных групп в полиэтиленовых пленках толщиной 100 мкм, содержащих 0% масс. АО (1, 3); 0,1% масс. ирганокса 1010 (2,4) и 1 % масс. дисперсной меди (3, 4), окисляемых при температуре 150°C на КВг (2-4) подложках

Проанализируем изменения структуры изучаемых металлополимерных композитов при термовоздействии методом ИК-спектроскопии в режиме *in situ* («на месте», то есть образцы пленок при снятии спектров находились в кюветном отделении прибора). Полученные ИК-спектры в диапазоне частот $1780\text{--}1660\text{ см}^{-1}$ представлены на рисунке 2 (а, б). Как мы видим, полимерная пленка, содержащая только дисперсную медь (рисунок 2 б), начинает накапливать продукты окисления очень рано – после 30 минут термовоздействия. В спектрах появляется и начинает расти полоса поглощения в области 1720 см^{-1} (рисунок 2б), которая указывает на образование карбонильных групп.

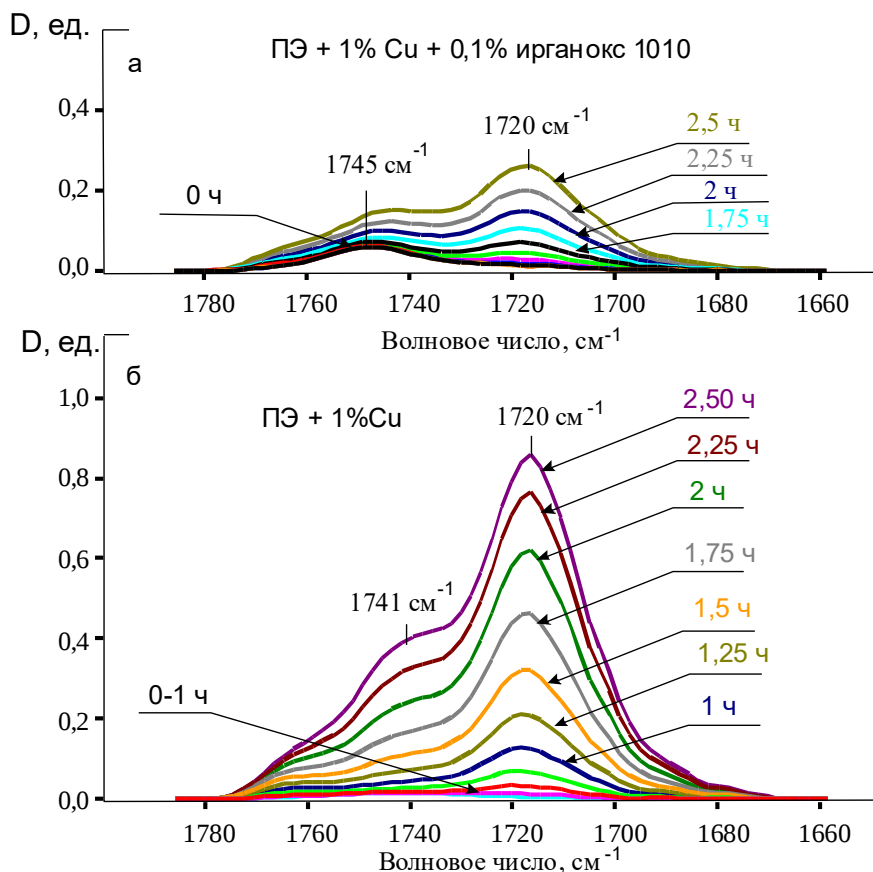


Рис. 2 ИК-спектры (интервал волновых чисел 1780-1660 см⁻¹) полиэтиленовых пленок толщиной 100 мкм, содержащих 1% дисперсной меди (а, б) и 0,1% антиоксиданта ирганокса 1010 (а) при термовоздействии 150°C (время воздействия указано на спектрах)

В ИК-спектрах полимерных наполненных пленок, содержащих фенольный антиоксидант ирганокс 1010 (рисунок 2а), на начальных этапах окисления фиксируется небольшой пик поглощения в области 1745 см⁻¹. Эта полоса также относится к карбонильным группам, но в составе сложноэфирных группировок [4], которые содержатся в молекулах ирганокса 1010. В работе [5] указана возможность количественного определения антиоксиданта ирганокса 1010 по этой полосе поглощения. Полоса поглощения 1745 см⁻¹ с течением термообработки полимерного образца не исчезает, ее интенсивность существенно не изменяется, следовательно, в этой системе нет физических потерь антиоксиданта (таких как выпотевание, испарение) и основная молекулярная структура антиоксиданта не разрушается.

На рисунке 3 представлены данные по образованию первичных продуктов окисления в изучаемых композитах, а именно гидропероксидных групп (полоса поглощения 3555 см⁻¹ [4]). Как мы видим, накопление гидропероксидных групп в образцах, содержащих только дисперсную медь (без антиоксиданта), начинается еще при нагревании образца (рисунок 3 б). При этом интенсивность полосы 3555 см⁻¹ растет постоянно, за исключением момента перехода полимера из твердой фазы в расплав (отмечен на рисунке 3 б стрелкой). Это объясняется следующими положениями. Известно, что в

полукристаллических полимерах, к которым относится и полиэтилен, антиоксидант сорбирован и распределен только в аморфной части [6]. В момент фазового перехода весь материал переходит в аморфное состояние, то есть количество сорбирующей фазы увеличивается, а значит, относительная концентрация гидропероксидов уменьшается. При дальнейшей изотермической обработке расплава композита (при 150 °С) интенсивность полосы 3555 см⁻¹ продолжает стремительно расти.

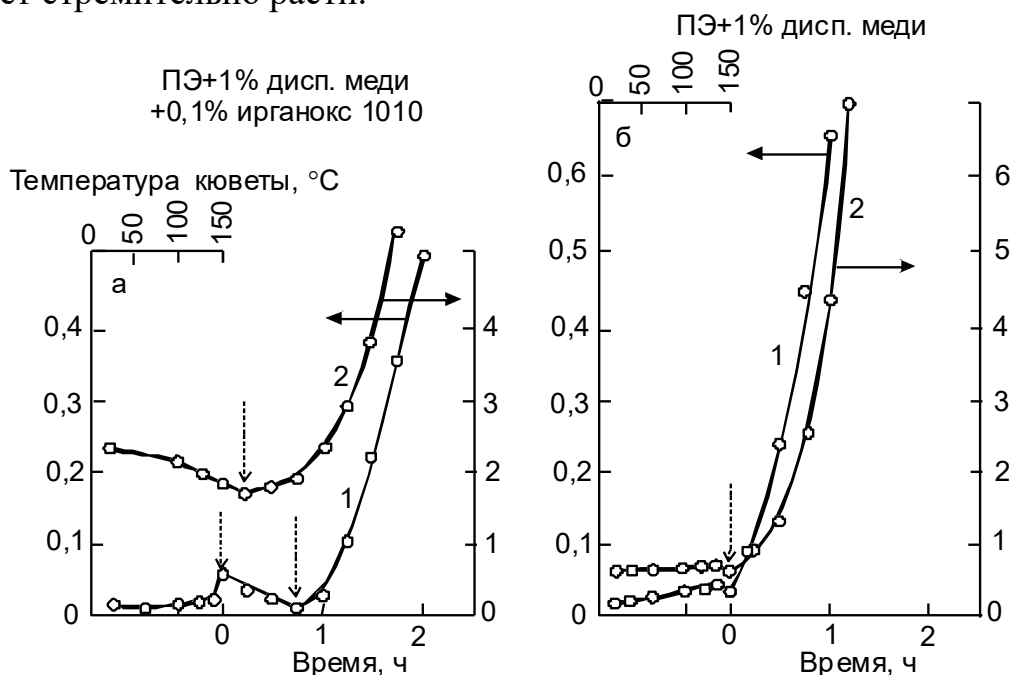
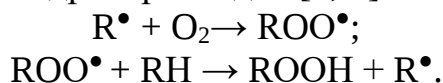
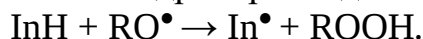


Рис. 3. Изменение интенсивности полос поглощения 3555 см⁻¹ (1) и 1720 см⁻¹ (2) в ИК-спектрах образцов полиэтиленовых пленок толщиной 100 мкм, содержащих 1% масс. дисперсной меди (а, б) и 0,1% масс. ирганокса 1010 (а)

Для образцов композитных полиэтиленовых плёнок с антиоксидантом зависимости накопления гидропероксидных и карбонильных групп имеют особенности (рисунок 3а). В этом случае гидропероксидные группы активно образуются при переходе композита из твердого состояния в расплав (рисунок 3 а, кривая 1, обозначено стрелкой). Полученный результат можно объяснить следующим образом. Известно, что развитие реакций окисления полимеров проходит с образованием гидропероксидов [2, 6]:

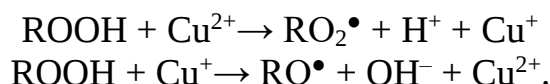


Основная схема ингибирующего воздействия фенольного антиоксиданта также предполагает образование гидропероксидных групп в полимере:

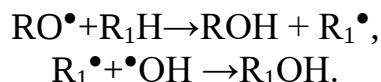


При переходе в расплав в полимере увеличивается возможность увеличения количества обоих реагентов: и кислорода, и антиоксиданта, так как низкомолекулярные вещества и газы сорбируются и распределяются только в аморфной фазе полимера [5]. Как мы видим (рисунок 3 а, кривая 1, обозначено стрелкой), такая возможность реализуется. Далее образовавшиеся в расплаве

гидропероксидные группы разрушаются течение 0,75 ч (рисунок 3а, кривая 1, отрезок между двумя стрелками), что обеспечивается присутствием в расплаве ионов меди [2]:



После разрушения гидропероксидных групп в полимере накапливается достаточно много активных радикалов $\text{RO}_2^\bullet$, $\text{RO}^\bullet$. Обычно часть образующихся при распаде гидропероксидных групп, сразу гибнет в реакциях рекомбинации, например:



Однако, в изучаемой окисляющей системе есть антиоксидант, который своим действием «нейтрализует» некоторую часть свободных радикалов, чем препятствует процессу рекомбинации. В итоге сам антиоксидант стимулирует разветвление цепей окисления. Кинетика подобного антагонистического эффекта описана в работе [7] на примере полиолефина содержащего сильный и слабый антиоксиданты.

Таким образом, исследования показали антагонизм фенольного антиоксиданта и медьсодержащего наполнителя при стабилизации полиэтилена. В работе изучены изменения интенсивности полос поглощения 3555 и 1720 см^{-1} в ИК-спектрах образцов композитов, относящихся к гидропероксидным и карбонильным группам, которые позволяют предположить схему антагонистического эффекта.

Список литературы:

1. *Белый, В.А.* Адгезия полимеров к металлам / В.А.Белый, Н.И.Егоренков, Ю.М. Плескачевский.— Мн.: Наука и техника, 1971.— 286 с.
2. *Денисов, Е.Т.* Окисление и деструкция карбоцепных полимеров / Е.Т. Денисов.— Л: Химия, 1990. — 289 с.
3. Тепловое старение наполненных стабилизированных композиций (обзор) / Л.А. Ленартович, Н.Р. Прокопчук, В.Ф. Шкодич // Вестник Казанского технологического университета. — 2015. — Т. 18. — №. 9.
4. *Дехант, И.* Инфракрасная спектроскопия полимеров / И. Дехант; пер. с нем. под ред. Э. Ф. Олейника. — М.: Химия.—1976.— 472 с.
5. *Короткова, С.Д. и др.* 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.Бутлеровские сообщения.—2002.—№ 8.
6. *Шляпников, Ю.А.* Антиокислительная стабилизация полимеров / Ю.А. Шляпников, С.Г. Кирюшкин, А.П. Марьин. — М.: Химия.— 1986.— 252 с.
7. *Шляпников Ю. А. и др.* Об участии ингибитора в акте вырожденного разветвления цепи //Доклады АН СССР.— 1963. — Т. 151. — №. 1. — С. 148-150.