

ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКИ ИНЕРТНЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ИНГИБИРОВАНИЯ ПОЛИЭТИЛЕНА АНТИОКСИДАНТАМИ

© Д.Г.Лин¹, Е.В.Воробьева¹, В.М.Шаповалов²

¹ Гомельский государственный университет им. Франциска Скорины, Беларусь

² Институт механики металлополимерных систем им. В. А. Белого, Гомель, Беларусь

E-mail: dlin@gsu.by, evorobyova@gsu.by, v.shapovalov@tut.by

Поступило в Редакцию 24 апреля 2014 г.

Изучено влияние химически инертных дисперсных наполнителей (Al_2O_3 , SiO_2) на эффективность ингибирования процесса окисления полиэтилена промышленными антиоксидантами (Ирганокс 1010, Неозон Д). Показано, что при введении в ингибированные полимеры химически инертных наполнителей изменяется распределение ингибиторов в объеме образца. Одна часть добавки остается условно растворенной в полимере (находится в растворенном виде и центрах сорбции), другая дислоцируется в граничной зоне наполнитель–полимер (выделяется на границе раздела и накапливается в микрополостях и пустотах этой зоны), третья – адсорбируется на наполнителе (образует адсорбционный слой на поверхности частиц). В результате изменяется термостабильность полимера, содержащего наполнители.

Наполнение полимеров путем введения в них твердых частиц – наполнителей, а также термоокислительная защита полимеров с помощью ингибирующих добавок – антиоксидантов являются основными методами регулирования свойств композитных материалов [1]. К сожалению, оба метода используются без учета взаимного влияния компонентов смеси на эффективность их действия в композитах. Обычно эффекты от использования наполнителей и антиоксидантов исследуются отдельно, т.е. в отсутствие одной из добавок. Однако если добавки вводятся в полимер совместно, то эффективность от их введения может существенно отличаться от того уровня эффектов, которые дают эти же добавки при раздельном использовании. Примером служат результаты исследований, приводимые в работе [2].

Многие из минеральных инертных наполнителей, создающих эффект механического упрочнения в полимерных композитах, обладают высокой адсорбирующей способностью по отношению к низкомолекулярным веществам, в том числе и к антиокислительным добавкам. Сочетание наполнителей и антиоксидантов в полимерных композитах следует рассматривать как неизбежную потерю части ингибитора (возможно, даже значительной части) вследствие его адсорбции на поверхности наполнителя. В результате термостабильность полимера становится

более низкой. Сказанное не относится к обратимой адсорбции антиоксидантов, поскольку в этом случае они постепенно поступают в объем окисляющегося полимера и используются по назначению.

Эффективность антиоксидантов в полимерах зависит не только от их реакционной способности, но и от диффузионной подвижности. Именно диффузия обеспечивает равномерное распределение добавки в объеме образца и ее транзит в зону зарождающихся окислительных реакций. Наполнители могут как уменьшать, так и увеличивать коэффициент диффузии. Уменьшение коэффициента диффузии обычно связывают с удлинением пути диффузанта [3], увеличение – с плохим смачиванием полимером наполнителя, тогда диффундирующее вещество может проникать через слой газа, разделяющего полимер и частицы наполнителя [4, 5].

Возникновение новых поверхностей раздела, микрополостей и пустот в полимерах при их наполнении открывает новые возможности увеличения термостабилизации. Если концентрация антиоксиданта, введенного в полимер, превышает концентрацию предельной растворимости (концентрация насыщения), то происходит расслоение смеси с выделением (выпотеванием) добавки на поверхности образца. Подтверждающие данные по выпотеванию (exudation) антиокислительных добавок из тонких пленок

полиэтилена приводятся в многочисленных работах, в частности в работе [6]. Антиоксидант, выделившийся из объема образца на его наружной поверхности, в дальнейшем либо испаряется в атмосферу, либо смывается рабочей средой, с которой контактирует образец при эксплуатации. Поэтому образование при наполнении полимера дополнительных поверхностей раздела, микрополостей и пустот фактически создает новые возможности для резервации или аккумуляции части антиокислительной добавки, которая раньше, т.е. в отсутствие наполнителя, терялась. Таким образом, в наполненных полимерах антиоксидант может распределяться на три части – одна его часть равномерно растворяется в объеме полимерной прослойки [7], другая адсорбируется на поверхности частиц наполнителя (если такая адсорбция возможна), третья выделяется на поверхностях раздела, в микропустотах и полостях, образовавшихся при наполнении полимера.

В ходе окисления наполненного ингибированного полимера в первую очередь расходуется антиоксидант, растворенный в объеме полимерной прослойки и содержащийся в центрах сорбции. Восполнение его убыли осуществляется постепенно за счет диффузионного подвода добавки, содержащейся на границах раздела полимер–частицы наполнителя. Таким образом, благодаря минимизации потерь антиоксиданта в процессе его выпотевания из пленки термостабильность наполненного полимера может оказаться выше, чем ненаполненного. Для проверки высказанного предположения была поставлена данная работа.

Целью работы является изучение возможности увеличения термоокислительной стабильности полиэтилена, ингибированного промышленными антиоксидантами фенольного и аминного типов при дополнительном введении в состав полимера химически инертных минеральных наполнителей.

Экспериментальная часть

В качестве основного объекта исследований использовали порошкообразный нестабилизированный полиэтилен низкого давления (ГОСТ 16338–85, марка 20308-005), в который вводили фенольный и аминный антиоксиданты: Ирганокс 1010 (4-окси-3,5-дитрет-бутилпропионовой кислоты пентаэритриновый эфир) и Неозон Д (2-фенилнафтиламин). Эти антиоксиданты широко используются для термоста-

билизации полиолефинов и свойства их достаточно хорошо описаны [8, 9]. В качестве дисперсных наполнителей применяли оксид алюминия Al_2O_3 (ГОСТ 8136–85) и оксид кремния SiO_2 («Ковелос», ТУ 2168-002-14344269–09). Удельные поверхности наполнителей составляли ($м^2 \cdot г^{-1}$): оксида алюминия – 200, оксида кремния – 300.

При приготовлении композиций, кроме отдельно оговоренных случаев, вначале порошок полимера обрабатывали раствором антиоксиданта в ацетоне. Затем после полного высушивания растворителя путем механического смешивания в ингибированный полимер вводили порошок наполнителя. Далее полученную смесь вновь смачивали ацетоном и перемешивали на магнитной мешалке в течение 3 мин. Полученные смеси высушивали на воздухе при комнатной температуре до полного удаления растворителя, а затем производили окончательное перемешивание. Из полученных смесей методом термического прессования (температура $150^\circ C$, продолжительность 30–90 с) получали пленки для исследований толщиной 100 мкм.

Далее пленки наплавливали на неактивные к окислению полиэтилена подложки (использовали пластины из KBr), после чего полученные образцы переносили в термощкафы для окисления при постоянной температуре на воздухе.

Степень окисления полимера оценивали по содержанию в нем карбонильных групп, используя для этого метод ИК спектроскопии. В ходе испытаний окислительный процесс прерывали, образцы охлаждали до комнатной температуры, регистрировали ИК спектры, затем образцы вновь помещали в термощкаф для продолжения окисления. Количественно степень окисления полимерных пленок характеризовали показателем экстинкции K полосы поглощения, относящейся к карбонильным группам. Значение показателя рассчитывали как отношение площади полосы поглощения в области $1840–1670\text{ см}^{-1}$ к площади базовой полосы поглощения в области $1500–1390\text{ см}^{-1}$. По кинетическим зависимостям накопления карбонильных групп определяли индукционный период окисления (ИПО). За продолжительность ИПО принимали время окисления, необходимое для достижения в пленке показателя экстинкции, равного 3–4 ед. ИК спектры образцов получали на Фурье-спектрометре Vertex 70 (Bruker, Германия, 2004).

Обсуждение результатов

На рис. 1 представлены данные по накоплению карбонилсодержащих групп в образцах ингибированного полиэтилена, содержащего наполнители: оксиды алюминия (кривые 2) и кремния (кривые 3). Результаты исследований относятся к образцам, имеющим одинаковые количества наполнителя (по 10 мас%) и антиоксиданта (по 0.1 мас%). Как видно, природа антиоксиданта противоположным образом сказывается на характере изменения термостабильности полимера при введении в него наполнителей. При использовании фенольного антиоксиданта – Ирганокса 1010 дополнительное введение в полиэтилен наполнителей приводит к сокращению ИПО, в случае аминного антиоксиданта – Неоэона Д наполнение полимера, наоборот, увеличивает ИПО. Так, если для ненаполненного полиэтилена, ингибированного Ирганоксом 1010, ИПО составлял 31 ч, то при дополнительном введении в полимер по 10 мас% оксида кремния или оксида алюминия он снижается соответственно до 3.5 и 15 ч. ИПО ненаполненного полиэтилена, ингибированного Неоэоном Д, составляет всего 5 ч. Введение же в этот ингибированный полимер 10 мас% оксидов алюминия и кремния при-

водит к увеличению ИПО до 18 ч.

На рис. 2 приведены данные по влиянию концентрации каждого из наполнителей на величину ИПО ингибированного полиэтилена (концентрация антиоксиданта в полимере составляла 0.1 мас%). Как видно, в зависимости от природы антиоксиданта действие наполнителей на термостабильность полимера оказывается противоположным. Если для ингибирования полимера используется фенольный антиоксидант, то с ростом концентрации наполнителя ИПО уменьшается до значений, близких к значениям ИПО неингибированного полимера. Другими словами, вводя любой из химически инертных наполнителей, можно прийти к практически полному подавлению эффекта ингибирующего действия фенольного антиоксиданта. В этом подавлении более активным является оксид кремния – уже при концентрации наполнителя 1 мас% ИПО снижается до 4 ч, в то время как у полимера без наполнителя ИПО составляет 31 ч (рис. 2, а, кривая 2). Используя вместо оксида кремния оксид алюминия, снизить продолжительность ИПО до 4 ч можно лишь увеличив концентрацию наполнителя примерно до 20 мас% (рис. 2, а, кривая 1).

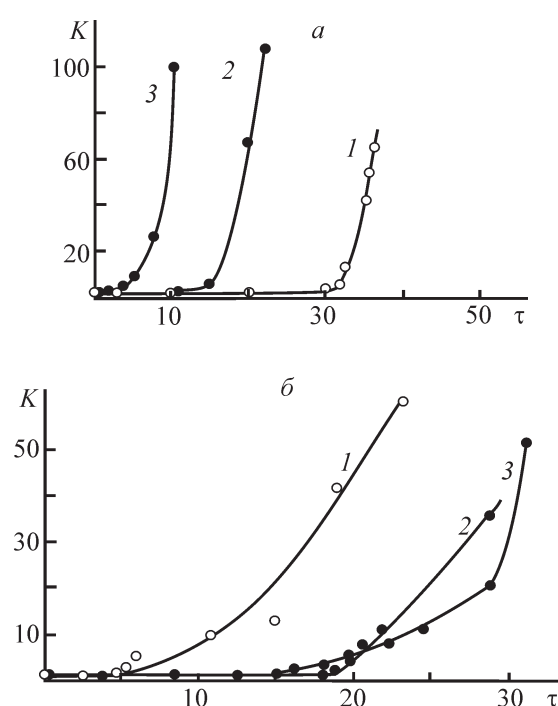


Рис. 1. Зависимость показателя экстинкции полосы поглощения 1720 см^{-1} $K\text{ (см}^{-1}\text{)}$ в ИК спектрах полиэтиленовых пленок, содержащих 0.1 мас% Ирганокса 1010 (а), Неоэона Д (б) и 10 мас% Al_2O_3 (2), SiO_2 (3), от продолжительности окисления пленок τ (ч) при 150 (а), 140°C (б) на подложках из КВг.
1 – пленка без наполнителя.

Более активная роль оксида кремния в изменении ИПО проявляется и при ингибировании полиэтилена аминным антиоксидантом. Только в данном случае происходит не уменьшение ИПО, а, наоборот, его увеличение (рис. 2, б). Достаточно в полиэтилен, ингибированный Неозоном Д, ввести 1 мас% оксида кремния, как ИПО увеличивается с 5 до 18 ч (рис. 2, б, кривая 2). Чтобы получить такой же результат, используя оксид алюминия, необходимо увеличить концентрацию наполнителя в композиции до 10 мас% (рис. 2, б, кривая 1). Таким образом, химически инертные минеральные наполнители изменяют эффективность ингибирования полиэтилена промышленными антиоксидантами. При использовании аминного антиоксиданта – Неозона Д введение наполнителей приводит к увеличению ИПО. Если используется фенольный антиоксидант – Ирганокс 1010, то наполнитель ослабляет ингибирующий эффект, что проявляется в снижении продолжительности ИПО композита. Степень влияния наполнителей на величину ИПО зависит от их концентрации и природы. Так, оксид кремния по сравнению с оксидом алюминия более интенсивно изменяет продолжительность ИПО. Причины такого поведения наполнителя, возможно, связаны с проявлением ими

адсорбирующей способности по отношению к антиоксидантам.

Для оценки адсорбционных свойств наполнителей был поставлен следующий эксперимент. Навеску наполнителей постоянной массы (500 мг) смачивали раствором антиоксиданта в ацетоне и выдерживали при комнатной температуре в течение 1 сут. После этого остаток раствора отделяли от наполнителя, а сам наполнитель с адсорбированным на его поверхности слоем антиоксиданта промывали чистым ацетоном. Далее наполнитель высушивали на воздухе до полного удаления растворителя, после чего методом взвешивания находили массу антиоксиданта, который оказался адсорбированным на поверхности частиц наполнителя. В таблице (числитель) приводится доля антиоксиданта (выражена в процентах по отношению ко всей массе антиоксиданта, используемого в эксперименте), которая была адсорбирована на наполнителе. В ходе эксперимента собирали остатки раствора антиоксиданта, отделенного от наполнителя. Для этого ацетоновый смыв с поверхности частиц собирали в отдельном сосуде, чтобы затем после полного высушивания ацетона найти массу сухого остатка антиоксиданта. Из этих значе-

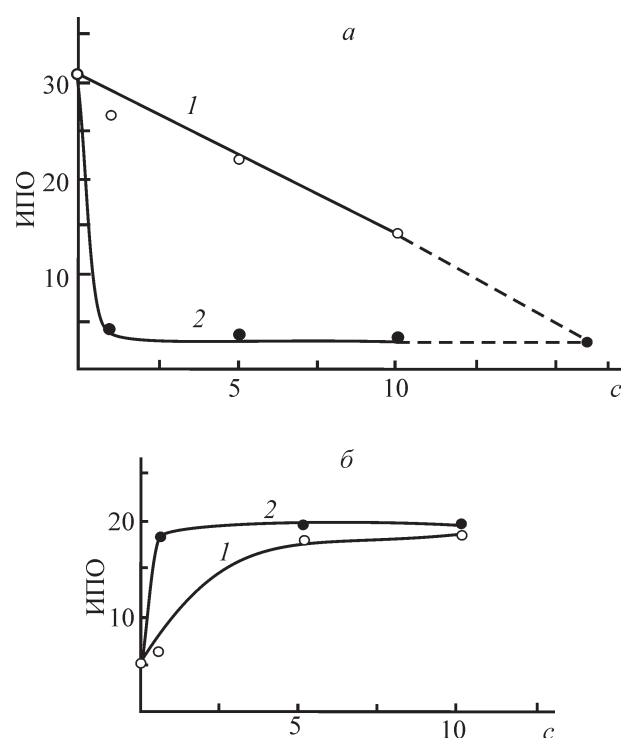


Рис. 2. Зависимость продолжительности ИПО (ч) полиэтиленовых пленок толщиной 100 мкм, содержащих 0.1 мас% Ирганокса 1010 (а) или Неозона Д (б), от концентрации c (%) наполнителей: оксида алюминия (1), оксида кремния (2). Температура окисления 150 (а), 140°C (б), подложки из КВг.

ний рассчитывали долю антиоксиданта, оставшегося в сосуде после проведения эксперимента (также выражали в процентах по отношению к исходной массе антиоксиданта). Полученные данные позволили составить баланс по антиоксиданту: одна часть его была адсорбирована на поверхности частиц наполнителя, другая осталась в сосуде в виде сухого остатка, третья часть его при выполнении эксперимента испарилась в атмосферу. В результате расчетов находили ту, третью часть антиоксиданта, которая улетучивалась в атмосферу, и эти данные также приведены в таблице (знаменатель).

Как видно из данных таблицы, адсорбционная способность оксида кремния по отношению к обоим антиоксидантам значительно выше, чем у оксида алюминия. В среднем на поверхности оксида кремния осаждается около 45% используемого в эксперименте антиоксиданта (использовалось 200 мг), в случае оксида алюминия доля осажденного антиоксиданта находится в пределах 5–15%.

Наполнители, содержащие на поверхности слой ан-

тиоксиданта, высаженный из раствора антиоксиданта в ацетоне, в дальнейшем могут использоваться в качестве добавок, увеличивающих термостабильность исходного полимера. Подтверждающие данные приведены на рис. 3.

В данном случае в неингибированный полиэтилен вводили частицы наполнителя (концентрация

Массовая доля антиоксиданта m , адсорбированного на поверхности частиц наполнителя (числитель) и испарившегося в ходе эксперимента в атмосферу (знаменатель)

Наполнитель	m , %, по отношению к исходной массе антиоксиданта	
	Ирганокс 1010	Неозон Д
Al_2O_3	$\frac{4-9}{\approx 0}$	$\frac{8.5-13.5}{7.0}$
SiO_2	$\frac{42.5-46.5}{\approx 0}$	$\frac{44.0-48.0}{14.5}$

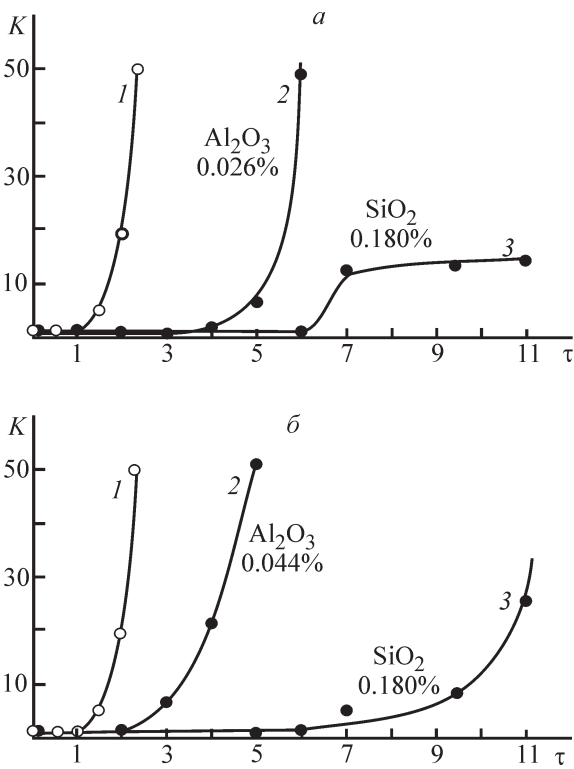


Рис. 3. Зависимость показателя экстинкции полосы поглощения 1720 см^{-1} $K\text{ (см}^{-1}\text{)}$ от продолжительности окисления пленок $\tau\text{ (ч)}$ в ИК спектрах полиэтилена (1) и полиэтилена, содержащего 1 мас% Al_2O_3 (2) и SiO_2 (3) с адсорбированным на поверхности наполнителя слоем антиоксиданта Ирганокса 1010 (а) и Неозона Д (б).
Температура окисления образцов 150°C , подложки из КВг.
У кривых приведена концентрация антиоксиданта, пересчитанная по отношению к полимеру.

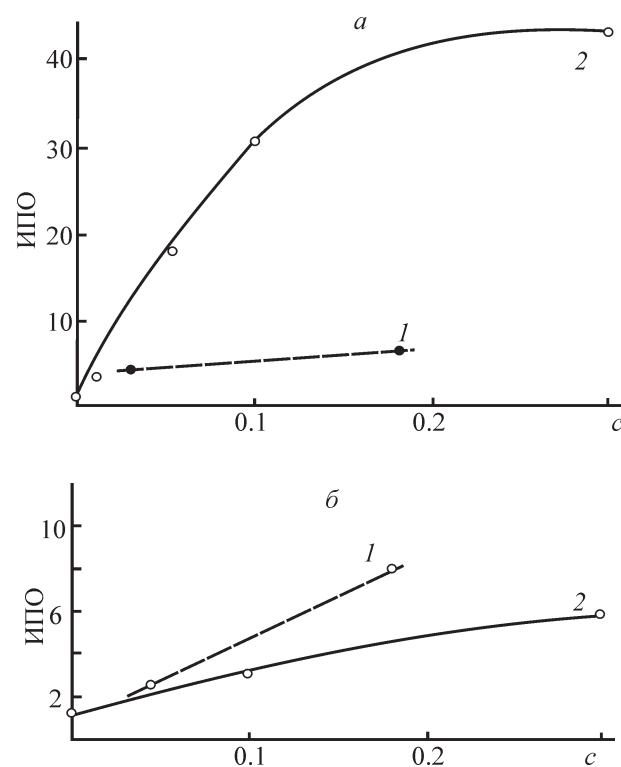


Рис. 4. Зависимость продолжительности ИПО (τ) от концентрации c (%) Ирганокса 1010 (a) и Неозона Д ($б$) в полиэтиленовых пленках при введении антиоксиданта по вариантам I (1) и II (2).
Температура окисления образцов 150°C .

1 мас%) со слоем антиоксиданта, образовавшимся при его высаждении из раствора в ацетоне. Из полученных смесей получали пленки, которые окисляли на воздухе при 150°C . Кинетические кривые по накоплению карбонильных групп в наполненных пленках для сравнения дополнены соответствующей кривой для неингибированного и ненаполненного полиэтилена (рис. 3, a , $б$, кривые 1).

Из представленных данных видно, что при введении антиоксиданта в виде слоя высажденного на поверхности наполнителя окислительная стойкость полимера, оцениваемая величиной ИПО, возрастает. Это означает, что независимо от природы наполнителя происходит десорбция антиокислительной добавки с поверхности частиц, перенос ее в объем полимера с последующей дезактивацией окислительных превращений. Чем выше концентрация вводимого в полимер антиоксиданта, тем сильнее антиокислительный эффект (на кривых рис. 3, a , $б$ указана концентрация антиоксиданта в пересчете на полимер).

Представляло интерес сопоставить эффект ингибирования полиэтилена при двух вариантах введения антиоксиданта. В обоих случаях при введении анти-

оксиданта использовали его раствор в ацетоне. Только в первом, уже рассмотренном варианте (вариант I) раствором антиоксиданта смачивали порошок наполнителя, а во втором (вариант II) раствором антиоксиданта обрабатывали порошок полимера, из которого после высушивания растворителя получали пленки для исследований. Наполнитель в данном случае вообще не использовался. Очевидно,

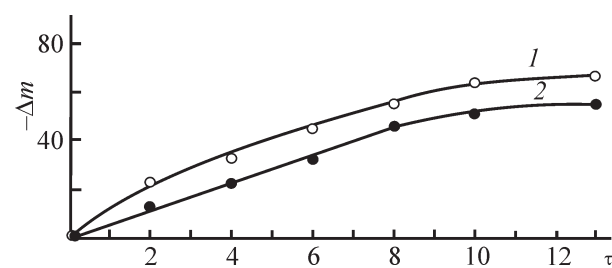


Рис. 5. Кинетические кривые испарения Неозона Д при 100°C из пленки полиэтилена, содержащей 10 мас% антиоксиданта (1), и такой же пленки с дополнительно введенным 1 мас% SiO_2 (2).

Δm – потеря массы (% по отношению к исходной массе введенного антиоксиданта), τ – время (ч).

что второй вариант получения ингибированных пленок отличается более равномерным распределением антиоксиданта в объеме полимера, и можно было ожидать, что и антиокислительный эффект в этом случае будет выше.

На рис. 4 сопоставляется эффективность ингибирования полиэтилена при двух вариантах введения антиоксиданта. Здесь приводятся зависимости ИПО от концентрации антиокислительной добавки, введенной в полимер. Как видно, с ростом концентрации ИПО увеличивается, и об эффективности того или иного способа введения антиоксиданта можно судить по интенсивности нарастания и уровню значений ИПО. Введение Ирганокса 1010 в полимер по варианту II оказывается более эффективным, чем по варианту I, когда вводимая добавка дислоцируется только в местах нахождения частиц наполнителя (рис. 4, а, кривые 1, 2). Чем равномернее распределен антиоксидант в пленке образца, тем выше его антиокислительное действие. В случае с Неозоном Д наблюдается противоположная зависимость. Оказывается, что более равномерное введение Неозона Д в объем полиэтилена при нанесении модификатора на каждую частицу полимера (вариант II) может быть менее эффективным по сравнению с вариантом неравномерного введения модификатора (вариант I), при котором он вводится адсорбированным на частицах наполнителя (рис. 4, б, кривые 1, 2).

Такая аномалия, на наш взгляд, связана с высокой летучестью Неозона Д из пленки образца по сравнению с другим антиоксидантом – Ирганоксом 1010. Еще при исследовании адсорбции антиоксидантов на наполнителях обращалось внимание на относительно большую потерю Неозона Д вследствие его испарения из раствора в атмосферу. Так, в ходе проведения эксперимента с осаждением Неозона Д на оксиде кремния потери антиоксиданта составили около 14% (см. таблицу). В этих условиях Ирганокс 1010 практически не испарялся, т.е. уровень его потерь не превышал ошибки эксперимента. Такое различие между антиоксидантами наблюдалось и в экспериментах другого рода. Так, если тонкий слой Неозона Д на подложке подвергнуть термообработке на воздухе при 150°C, то через 5 ч в атмосферу улетучивается примерно 20% от исходной массы антиоксиданта. В этих же условиях возгонка Ирганокса 1010 практически не фиксируется. Еще в одном эксперименте термообработке при 100°C подвергали пленку полиэтилена, содержащую равномерно распределенный Неозон Д. Было установлено, что

после 6 ч термообработки из пленки испарилось 45.3% от массы введенного в полимер антиоксиданта. В пленке, содержащей Ирганокс 1010, потери антиоксиданта не превысили 0.8%.

Очевидно, что высокая летучесть Неозона Д является главной причиной его низкой эффективности. Значительная часть антиоксиданта в условиях хранения и эксплуатации просто испаряется из образцов, а не работает по прямому назначению, осуществляя термоокислительную защиту. Антиоксидант не расходуется в реакциях дезактивации радикалов, а просто удаляется из зоны реакции.

Осталось ответить на вопрос, в какой мере введение в ингибированный полиэтилен наполнителей, обладающих высокой адсорбционной способностью, сказывается на кинетике испарения Неозона Д. Для этого были проведены сравнительные испытания. Параллельно испытывали пленки ингибированного полиэтилена, содержащие и не содержащие наполнитель. При испытаниях фиксировали испарение Неозона Д по изменению массы пленок при термообработке.

На рис. 5 приведены кинетические кривые испарения Неозона Д из ненаполненной полиэтиленовой пленки (кривая 1). Видно, что после 8 ч термообработки при 100°C из пленки улетучивается более половины антиоксиданта. Введение в пленку наполнителя сдерживает этот процесс. Очевидно, что если бы наполнителя было больше, а не 1 мас%, как в эксперименте, то эффект подавления улетучивания антиоксиданта был бы сильнее.

Выводы

Полученные данные объясняют различие в механизмах влияния наполнителей на изменения индукционного периода окисления при ингибировании полиэтилена Ирганоксом 1010 и Неозоном Д. Если для ингибирования используется Неозон Д, то наполнители сдерживают испарение антиоксиданта из пленки и тем самым увеличивают индукционный период окисления. Чем выше адсорбирующая способность наполнителя, тем в большей мере повышается ингибирующий эффект от применения антиоксиданта. При использовании Ирганокса 1010 испарение антиоксиданта из пленки крайне мало. Более важным здесь является равномерное распределение антиоксиданта в массе полимера. Введение наполнителя усиливает неравномерность в распределении

антиоксиданта, как результат наблюдается сокращение индукционного периода окисления композита. При этом чем выше адсорбционная способность используемого наполнителя, тем значительнее проявляется сокращение продолжительности индукционного периода окисления.

Список литературы

- [1] *Кочнев А.М., Галибеев С.С.* Модификация полимеров. Казань: Казан. гос. технол. ун-т, 2004. 533 с.
- [2] *Лин Д.Г., Воробьева Е.В., Шаповалов В.М.* // Материалы, технологии, инструменты. 2013. № 1. С. 36–45.
- [3] *Липатов Ю.С.* Физико-химия наполненных полимеров. Киев: Наук. думка, 1967. 232 с.
- [4] *Роджерс К.* Проницаемость и химическая стойкость // Конструкционные свойства пластмасс. М.: Химия, 1967. 212 с.
- [5] *Рейтлингер С.А.* Проницаемость полимерных материалов. М.: Химия, 1974. 271 с.
- [6] *Bair H.E.* // Polym. Eng. a. Sci. 1973. V. 13. P. 435–439.
- [7] *Шляпников Ю.А.* // Успехи химии. 1997. Т. 66. № 11. С. 1064–1076.
- [8] *Шляпников Ю.А., Кирюшкин С.Г., Марьин А.П.* Антиокислительная стабилизация полимеров. М.: Химия, 1986. 256 с.
- [9] *Марьин А.П.* Растворимость химикатов-добавок в полимерах//Полимерные пленки/Ред. Е.М. Абдель-Бари; пер. с англ. под ред. Г.Е. Заикова. СПб: Профессия, 2006. 352 с.