

Журнал прикладной химии. 2013. Т. 86. Вып. 1

УДК 542.943–92'78:547.56:678.742.2

## ЭФФЕКТИВНОСТЬ ФЕНОЛЬНОГО АНТИОКСИДАНТА ПРИ РАЗЛИЧНЫХ СПОСОБАХ ЕГО ВВЕДЕНИЯ В ПОЛИЭТИЛЕН, СОДЕРЖАЩИЙ ДИСПЕРСНЫЕ НАПОЛНИТЕЛИ

© Д.Г.Лин, Е.В.Воробьева

Гомельский государственный университет им. Франциска Скорины, Белоруссия

E-mail: dlin@gsu.by, evorobyova@gsu.by

Поступило в Редакцию 23 октября 2012 г.

*Сопоставлена эффективность фенольного антиоксиданта ирганокса 1010 при различных вариантах его введения в порошковую смесь полимера и дисперсного наполнителя. Использовали три варианта введения антиоксиданта в состав смеси: перед смешиванием компонентов антиоксидант предварительно осаждали на поверхности частиц наполнителя (вариант I) либо на поверхности полимерного порошка (вариант II) либо осаждение антиоксиданта проводили уже после получения смеси порошков полимера и наполнителя (вариант III). Исследовали смеси с инертным наполнителем (оксид алюминия) и наполнителями, активными в процессах окисления полимера и регенерации фенольного антиоксиданта (дисперсный цинк, оксид цинка). Пленочные образцы для исследований получали из порошковых смесей методом термического прессования. Эффективность антиоксиданта оценивали по величине индукционного периода окисления, который определяли по кинетическим зависимостям накопления карбонильных групп в структуре полимера.*

В большинстве случаев металлы переменной валентности и их оксиды, вводимые в неингибированный полиэтилен (ПЭ) в качестве наполнителей, катализируют окисление полимера, что в первую очередь проявляется в сокращении индукционного периода окисления (ИПО). Для подавления окислительных превращений в полимере обычно используют антиокислительные добавки – антиоксиданты (АО), из которых наибольшее распространение получили АО аминного и фенольного типов. Формально ожидалось, что введение в ингибированный ПЭ активных металлических наполнителей должно приводить к сокращению ИПО за счет более быстрого расходования АО. Дело в том, что при катализе окислительных процессов в контактной зоне полимер–наполнитель происходит перенос металл-содержащих соединений, которые активируют окисление в объеме полимерного материала [1, 2]. Естественно, такой механизм развития окислительных превращений вызывает повышенный расход АО, и как следствие сокращается ИПО. Однако оказалось, что подобная схема окисления ингибированного полимера, содержащего активные металлические наполнители, реализуется далеко не всегда [3–5]. В ряде случаев вместо ожидаемого сокращения ИПО (по сравнению с ненаполненным ингибированным полимером) реализуется обратный эффект – антио-

кислительная способность АО увеличивается, что проявляется, например, в увеличении ИПО. Особенно сильный ингибирующий эффект от введения в полимер каталитически активных наполнителей наблюдается при сочетании фенольного антиоксиданта с цинком или оксидом цинка. Так, ИПО полимера, содержащего 0.1% ирганокса 1010, при окислении на цинковой подложке увеличивается с 31 (неактивная подложка) до 69 ч. Однако если цинковую подложку заменить на медную (тоже катализатор окисления), то действие наполнителя уже приводит к ожидаемому результату – ИПО сокращается с 31 до 4 ч [5].

Повышение эффективности фенольного АО ирганокса 1010 связано с регенерацией отработанной антиокислительной добавки в условиях ее контакта с цинковой подложкой [5]. В результате регенерации часть молекул АО получает возможность неоднократно участвовать в реакциях обрыва окислительных цепей, вследствие чего ИПО наполненного полимера увеличивается. В последующих исследованиях [6] было продолжено накопление экспериментальных данных в пользу высказанной гипотезы о регенерации отработанного фенольного АО в условиях его контакта с металлическим цинком или оксидом цинка. В частности, установлено [6], что между кислотнo-основными свойствами

оксидов-наполнителей и степенью их влияния на эффективность АО существует взаимосвязь. Наибольшую склонность к увеличению ингибирующей способности фенольных АО проявляют оксиды двухвалентных металлов, для которых характерна каталитическая активность в реакциях дегидрирования. В ходе исследований также было обращено внимание на то, что степень увеличения ИПО полиэтилена в присутствии оксида цинка зависит от способа введения АО в полимер [7]. Если при формировании полимерной композиции основная часть фенольного АО концентрируется на поверхности частиц металлического наполнителя, то эффект дополнительного увеличения эффективности антиокислительной добавки практически не проявляется. Можно допустить, что АО должен равномерно распределяться в объеме полимерной композиции, имея возможность проникать оттуда к поверхности раздела полимер–наполнитель. В этом случае будет обеспечиваться значительное увеличение ингибирующей способности АО, т.е. ИПО полимерной композиции будет увеличиваться. Необходимы детальные исследования высказанного предположения, а именно исследования технологических аспектов, связанных с распределением АО в наполненных полимерных композициях.

Цель работы – оценка эффективности фенольного АО при различных вариантах его распределения в наполненных металлополимерных материалах на основе ПЭ.

#### Экспериментальная часть

Основным материалом для исследований был выбран порошкообразный неингибированный ПЭ низкого давления (ГОСТ 16338–85, марка 20308-005), в который вводили фенольный АО и наполнители. В качестве АО использовали ирганокс 1010 (эфир 3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксифенилпропионовой кислоты и пентаэритрита). В роли наполнителей полимера применяли порошки оксида цинка – ZnO (ГОСТ 10262–73, удельная поверхность около  $10 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ ), оксида алюминия –  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (ГОСТ 8136–85, удельная поверхность не менее  $200 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ ) и металлического цинка – Zn (ГОСТ 12601–76 порошок цинковый, марка ПЦ4, удельная поверхность около  $0.8 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ ). В качестве активной подложки использовали цинковую фольгу (ГОСТ 18846–73, марка Ц1).

При формировании полимерных композиций использовали растворный метод введения АО. Для этого необходимое количество антиокислительной

добавки растворяли в ацетоне, затем полученный раствор использовали для смачивания компонентов полимерной композиции (наполнитель или полимер, или их смесь). Образовавшуюся суспензию высушивали при комнатной температуре до полного удаления растворителя, после чего сухой остаток суспензии перемешивали до получения однородной порошковой массы. Далее формировали смесь из порошков полимера и одного из наполнителей, из которой затем методом термического прессования ( $150^\circ\text{C}$ , продолжительность 30–90 с) получали полимерные пленки для исследований. Для испытаний пленки полимера (толщина 100 мкм) помещали на поверхность цинковой фольги или на пластины из КВг (материал, прозрачный в ИК области спектра). Окисление пленок проводили в термошкафах при свободном доступе кислорода воздуха при температуре  $150^\circ\text{C}$ .

Состав полимерных композиций, используемых в исследованиях, был одинаковым: концентрации АО и наполнителя 0.1 и 10 мас% соответственно, по отношению к массе полимера.

При формировании образцов использовали три варианта введения АО в порошковую композицию. Раствором АО смачивали только дозированный объем порошка наполнителя, предназначенного для получения композиции (вариант I). После высушивания растворителя частицы порошка наполнителя с нанесенным на их поверхность слоем АО смешивали с порошком полимера, затем из смеси получали полимерные пленки для исследований. Вариант II включал нанесение АО только на частицы порошка полимера, которые после высушивания растворителя смешивали с наполнителем. При введении АО по варианту III раствором модификатора смачивали предварительно приготовленную смесь порошков полимера и наполнителя, а образцы для исследований получали из этой смеси после высушивания растворителя. Вариант III по сравнению с другими вариантами формирования порошковой смеси обеспечивал более равномерное распределение антиокислительной добавки в объеме композиционного материала. В этом случае он одновременно осаждался на поверхностях частиц наполнителя и полимерного связующего.

При получении смеси по варианту I АО осаждали только на поверхности частиц наполнителя, поэтому защиту полимера от окисления мог обеспечивать только диффузионный перенос ингибитора с наполнителя в зону зарождения окислительных реакций

– в объем полимерной прослойки. Другими словами, при таком варианте формирования смеси определяющим становилось перераспределение АО на стадии формирования композита и его эксплуатации, т.е. все зависело от подвижности АО. В отношении варианта II можно отметить, что при относительно равномерном распределении АО в объеме полимерной прослойки должен был проявиться его дефицит в зоне контакта полимер–наполнитель. С учетом того что поверхность цинка (также оксида цинка) активна к окислению полиэтилена, в контактной зоне при повышенной температуре раньше всего возникают окислительные реакции и соответственно появляется необходимость в диффузионном подводе АО из объема полимера на границу раздела. Таким образом, различия в характере распределения АО в образцах, полученных по вариантам I–III, должны были непременно сказаться на термостабильности полимера, что и предстояло исследовать в работе.

В ходе испытаний образцов оценивали уровень окисления полиэтилена по накоплению в нем карбоксильных групп. Для характеристики степени окисленности полимера использовали показатель экстинкции, равный отношению площади полосы поглощения  $1720\text{ см}^{-1}$  в ИК спектрах пленочных образцов к площади базовой полосы поглощения в области  $1475\text{ см}^{-1}$ . ИК спектры пленок снимали на Фурье-спектрофотометре Vertex 70 (Bruker, Германия). Математическое интегрирование спектров поглощения в областях  $1720$  и  $1475\text{ см}^{-1}$  осуществляли с использованием программного обеспечения прибора – пакет OPUS 5.5.

Индукционный период окисления полимера определяли по кинетическим зависимостям показателя экстинкции, принимая за продолжительность ИПО время, необходимое для достижения в пленке глубины окисленности, равной  $0.03\text{--}0.04\text{ см}^{-1}$ .

На рис. 1 приведены данные по окислению пленок, содержащих АО и один из трех используемых в экспериментах наполнителей: металлический цинк, оксиды цинка и алюминия. Для удобства сопоставления экспериментальные данные представлены отдельно для каждого из трех вариантов введения АО в порошковую смесь (соответственно рис. 1, а, б и в).

При введении АО по варианту I ИПО пленок оказался минимальным по сравнению с двумя другими вариантами введения ингибитора в полимер. Следует

отметить, что эффективность АО зависит от равномерности его распределения в объеме пленки. Так, если для ненаполненного ПЭ, содержащего  $0.1\text{ мас}\%$  ирганокса 1010, ИПО составил 31 ч (АО в данном случае вводили из раствора в ацетоне путем смачивания им порошка полимера), то для аналогичного образца ПЭ, в который был введен порошок АО путем механического смешивания его с порошком полимера, ИПО является нестабильной величиной и в среднем составлял 16–18 ч.

При введении в полимер дисперсного цинка с осажденным на его поверхности АО величина ИПО не превышала 16 ч (рис. 1, кривые 1, б). Для других наполнителей (оксида цинка, оксида алюминия) с предварительно нанесенным на их поверхность АО величина ИПО композиций сократилась до 3–4 ч (рис. 1, кривые 4, 5), т.е. максимально приблизилась к величине ИПО неингибированного полимера (рис. 1, кривые 2, 3). Таким образом, полученные данные свидетельствуют о том, что с использованием варианта I введения АО в полимерную композицию не удалось получить эффект дополнительного увеличения ингибирующей способности АО в присутствии цинксоодержащего наполнителя. Более того, в данном случае даже не был достигнут эффект от использования АО, характерный для ненаполненного полимера, т.е. фактически не были реализованы функциональные возможности АО. Главная причина этого заключается в неравномерном распределении АО в объеме полимерной композиции: АО в основном концентрируется на поверхности частиц наполнителя и практически отсутствует в объеме полимерной прослойки, создающей основу композиционного материала. Но для эффективной защиты полимера от окисления АО должен равномерно распределяться в объеме прослойки, т.е. его молекулы должны быть максимально приближены к центрам зарождения окислительных реакций.

Развитие окислительных превращений в полимерных образцах с неравномерным распределением АО рассматривается в работах [8, 9]. Не касаясь деталей кинетики окисления образцов с неравномерным распределением АО, можно отметить всего два пути развития процесса: окисление полимера в локальных неингибированных зонах образца затухает либо самоускоряющаяся реакция из этих зон окисления распространяется на весь объем образца. В первом случае АО подавляет окисление полимера, во втором – не справляется с этим. При этом общим для таких образцов является ускоренное расходова-

ние ингибитора, т.е. неравномерное распределение модификатора в объеме образца является главной причиной сокращения ИПО.

При окислении композиционных материалов, в которых АО на стадии получения пленок находился на поверхности частиц наполнителя, обязательно должна происходить диффузия ингибитора в полимер. Именно в это время в неингибированной части

образца уже начинают развиваться окислительные превращения, которые и вызывают ускоренный расход переносимого АО. В то же время, будучи адсорбированным на поверхности частиц наполнителя, АО не может полностью перейти в объем полимера. Часть АО останется в исходном (адсорбированном) состоянии, а это означает, что данная часть АО не будет использована по прямому назначению – для

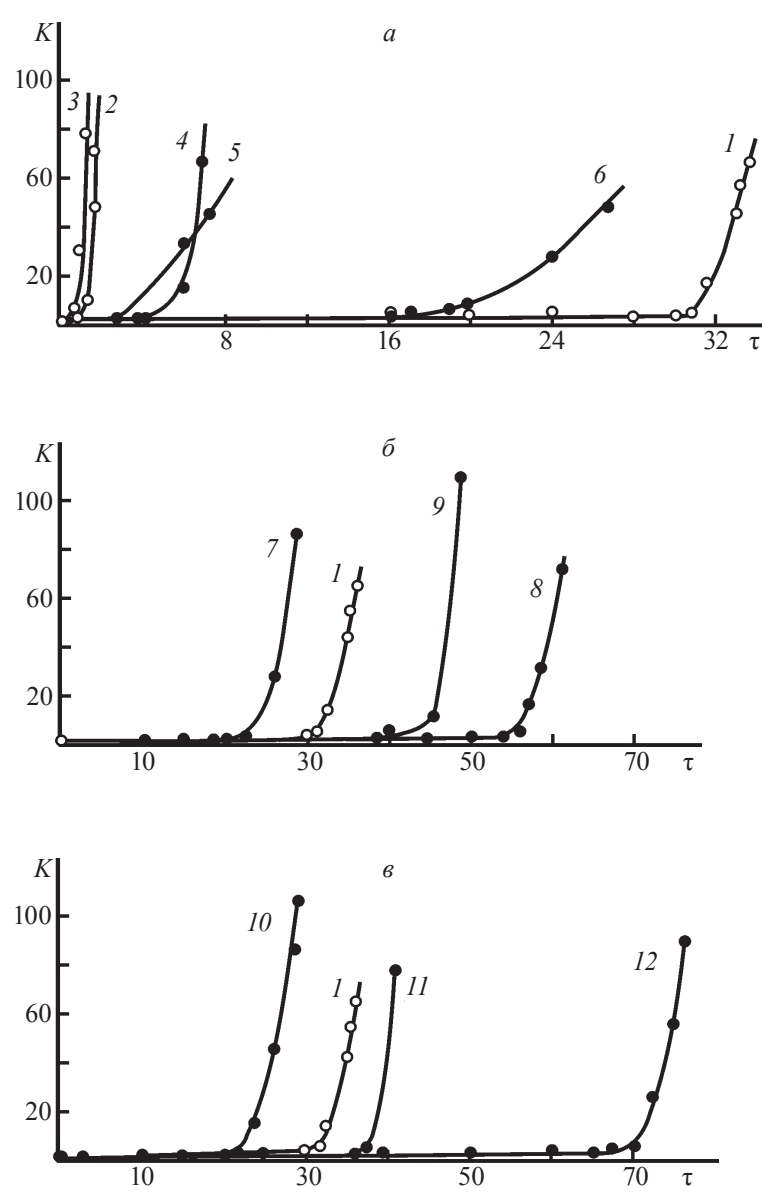


Рис. 1. Зависимость показателя экстинкции полосы поглощения  $1720 \text{ см}^{-1}$   $K (\text{см}^{-1})$  в ИК спектрах полиэтиленовых пленок, полученных путем прессования порошковых смесей, изготовленных по вариантам I (а), II (б), III (в), от продолжительности окисления пленок  $\tau$  (ч) при  $150^\circ\text{C}$  на подложках из KBr.

Полиэтилен: 1 – ненаполненный, ингибированный 0.1% ирганока 1010; 2 – неингибированный и ненаполненный; 3 – неингибированный, наполненный 10% ZnO; 4–12 – пленки ПЭ содержат 0.1% ирганока 1010 и 10%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (4, 7, 10), ZnO (5, 8, 11), Zn (6, 9, 12).



подавления радикально-цепных реакций окисления. Удерживаемый поверхностью АО будет блокировать поверхность наполнителя и тем самым ограничивать ее участие в регенерации молекул отработанного АО. Последнее относится к цинксодержащим наполнителям (металлический цинк, оксид цинка), для которых характерен эффект дополнительного увеличения эффективности АО фенольного типа. Высказанные предположения относительно механизма действия наполнителей в части ограничения ингибирующей способности АО нашли экспериментальное подтверждение. Оксид цинка по сравнению с металлическим цинком имеет большую удельную поверхность – для порошка оксида цинка эта поверхность составляет около  $10 \text{ м}^2\cdot\text{г}^{-1}$  [10], в то время как порошки металлического цинка имеют удельную поверхность около  $0.8 \text{ м}^2\cdot\text{г}^{-1}$  (согласно ГОСТ 18843–73). Поэтому можно считать, что оксид цинка является более эффективным адсорбентом, т.е. на его поверхности удерживается значительная часть АО, что ограничивает участие АО в подавлении окислительных реакций. Соответственно ИПО композиций, содержащих в качестве наполнителя оксид цинка, оказался более низким, чем композиций, содержащих дисперсный цинк (рис. 1, кривые 5, 6). Очевидно, что в данном случае оксид цинка не способствует регенерации отработанного АО, поскольку его поверхность блокирована слоем адсорбированного АО. Как показали испытания, ИПО ПЭ, содержащего наполнитель оксид цинка, оказался более низким, чем ИПО ПЭ, содержащего оксид алюминия (рис. 1, кривые 4, 5).

Таким образом, при введении в ПЭ цинксодержащих наполнителей с нанесенным на их поверхность слоем АО (вариант I) эффект ингибирования снижается по сравнению с ненаполненным полимером. Отрицательное действие наполнителя в данном случае обусловлено рядом причин: ускоренным расходом АО при его переносе в неингибированном полимере с начавшимися окислительными реакциями; необратимым связыванием при адсорбции части АО; невозможностью участия поверхности наполнителя в регенерации отработанного АО.

Необходимо отметить, что для отчетливого проявления эффекта увеличения ингибирующей способности фенольного АО в контакте с цинком (или оксидом металла) необходимы не только относительно свободная поверхность металла, но и сравнительно низкие скорости окислительных превращений, протекающих в полимерной композиции. Убедитель-

ным подтверждением этого служат результаты следующего эксперимента.

Полиэтиленовые пленки, содержащие 0.1% ирганокса 1010, вначале термообработывали на воздухе в контакте с цинковыми подложками, затем процесс прерывали, пленки отделяли от подложек и переносили на пластины из КВг для дальнейшего окисления при той же температуре. Время предварительного окисления пленок в контакте с цинком не превышало продолжительности ИПО, т.е. переход окислительного процесса в автокаталитическую стадию фиксировался только при окислении пленок на пластинах из КВг. На рис. 2 приведены данные по влиянию времени предварительной термообработки пленок в контакте с цинком на приращение ИПО (разность между значением ИПО при комбинированной термообработке на цинковой и КВг подложках и значением ИПО в условиях, когда контакт с цинком отсутствовал, т.е. когда окисление велось только на пластинах из КВг). Как видно из рис. 2, время предварительной термообработки на цинке существенно влияет на приращение ИПО – при увеличении времени термообработки на цинке до 40 ч приращение ИПО возрастает примерно по линейному закону.

При введении АО в ПЭ по варианту II полимерные композиции имеют более высокий ИПО. Здесь уже проявляется эффект дополнительного увеличения ингибирующей способности АО в присутствии

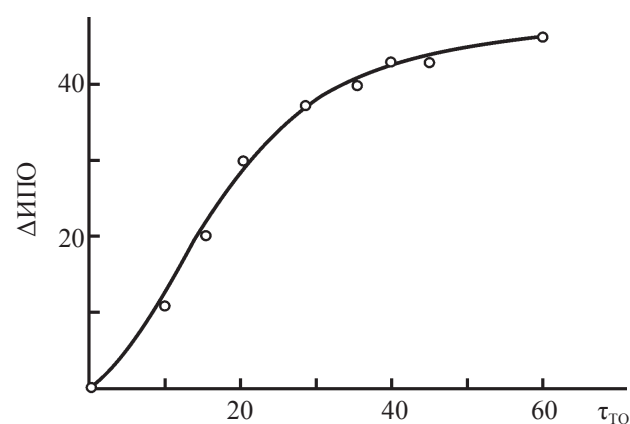


Рис. 2. Влияние продолжительности предварительной термообработки в контакте с цинком  $\tau_{\text{ТО}}$  (ч) полиэтиленовых пленок, содержащих 0.1% ирганокса 1010, на приращение ИПО  $\Delta\text{ИПО}$  (ч).

Температура окисления  $150^\circ\text{C}$ , толщина пленок 100 мкм.

цинксодержащих наполнителей (рис. 1, б). Напомним, что при таком варианте формирования смеси АО вначале осаждали на поверхности частиц ПЭ и только затем полимер смешивали с наполнителем. При смешении ингибированного ПЭ с металлическим цинком или оксидом цинка величина ИПО композиций увеличилась с 31 до 40 (наполнитель – порошок цинка) и 54 ч (наполнитель – порошок оксида цинка). Фактически здесь имеем дело с аномальным поведением композиции, содержащей дисперсный наполнитель. При введении в ингибированный полимер катализатора окисления, а таковым для ПЭ являются и цинк, и оксид цинка [11, 12] (рис. 1, кривые 2, 3), происходит не сокращение, а, наоборот, увеличение ИПО. В аналогичных условиях при введении в ингибированный полимер оксида алюминия, который, как известно [1, 2], является пассивным к окислению ПЭ, происходит сокращение ИПО с 31 до 20 ч (рис. 1, кривые 1, 7). Такой характер влияния наполнителя – оксида алюминия на ход окисления ПЭ, ингибированного фенольным АО, был обнаружен относительно давно [13, 14] и связан с проявлением адсорбции АО на поверхности частиц наполнителя. Находясь в расплаве ингибированного полиэтилена, частицы наполнителя адсорбируют молекулы АО, в результате концентрация ингибитора в полимере и соответственно ИПО сокращаются. По-видимому, и в данном случае механизм действия наполнителя является схожим – оксид алюминия адсорбирует на своей поверхности часть АО, что снижает антиокислительный эффект от его использования.

Ингибирующая способность фенольного АО в присутствии металлического цинка может быть увеличена в большей степени, если на стадии приготовления порошковой смеси применить вариант III введения антиокислительной добавки (рис. 1, в). По варианту III АО одновременно осаждался на поверхности порошка полимера и на поверхности частиц наполнителя. Можно сказать, что в данном случае в отличие от варианта II АО также вводится и в зону контакта полимер–металл. В результате величина ИПО полимерной композиции возрасла с 40 (вариант II) до 69 ч (вариант III) (рис. 1, кривые 9, 12). По-видимому, АО, находясь в контактной зоне, подавляет зарождение окислительных процессов, катализируемых каталитически активным цинком. Одновременно отработанный АО, будучи в непосредственной близости к поверхности частиц наполнителя, имеет возможность регенерировать свои свойства и повторно выступить в роли антиокисли-

теля. В отношении основной массы полимера можно сказать, что она содержит равномерно распределенную антиокислительную добавку, которая эффективно сдерживает развитие окислительных реакций. Следует обратить внимание на то, что в композициях с оксидом цинка введение АО по варианту III оказывается менее эффективным, чем при введении АО только в объем полимера (рис. 1, кривые 8, 11). Являясь эффективным адсорбентом, оксид цинка удерживает на своей поверхности АО из всего его количества, введенного в полимер, что ограничивает возможность регенерации отработанного АО.

### Выводы

1. Эффективность фенольного антиоксиданта ирганокса 1010 существенно изменяется в зависимости от способа его введения в наполненный полимер. Она снижается, если первоначальным местом дислокации антиоксиданта в смеси является поверхность частиц наполнителя. Особенно существенно это проявляется в композициях, наполненных цинксодержащими (металлический цинк, оксид цинка) наполнителями, активными в процессах регенерации фенольного антиоксиданта. В этом случае проявляются не только неравномерность распределения антиоксиданта в композиции, но и невозможность участия поверхности цинксодержащего наполнителя в регенерировании отработанной ингибирующей добавки.
2. Эффект дополнительного увеличения ингибирующей способности фенольного антиоксиданта в присутствии цинксодержащих наполнителей наблюдается лишь при способах введения ингибитора в смесь, когда основная масса антиокислительного модификатора относительно равномерно вводится в объем полимера.

### Список литературы

- [1] Egorenkov N.I., Lin D.G., Belyi V.A. // J. Adhesion. 1976. V. 7. P. 269–277.
- [2] Лин Д.Г., Воробьева Е.В., Марченко Н.В. // Вес. Нац. акад. наук Беларусі. Сер. хім. навук. 2006. № 2. С. 29–33.
- [3] Кирюшкин С.Г., Ковалев И.Б., Панченков Г.М. и др. // Пласт. массы. 1982. № 5. С. 55–56.
- [4] Лин Д.Г., Воробьева Е.В. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2005. Т. 48. Вып. 12. С. 61–66.
- [5] Лин Д.Г., Воробьева Е.В., Марченко Н.В. // ЖПХ. 2008. Т. 81. № 11. С. 1866–1871.
- [6] Лин Д.Г., Воробьева Е.В. // Материалы, технологии,

- инструменты. 2010. Т. 15. № 4. С. 94–99.
- [7] *Марченко Н.В., Лин Д.Г., Воробьева Е.В.* // Материалы, технологии, инструменты. 2007. Т. 12. № 3. С. 59–65.
- [8] *Тюленева Н.К., Калинина И.Г., Шляпников Ю.А.* // Пласт. массы. 2005. № 12. С. 5–6.
- [9] *Богачевская Т.А., Громов Б.А., Миллер В.Б. и др.* // Высокомолекуляр. соединения. 1972. Т. 14А. С. 1552.
- [10] Пат. 2247074 Россия, МПК 7 С 01 G 9/02, С09 С1/04.
- [11] *Ерофеев Б.В.* Переходные металлы и их каталитические свойства. М.: Знание, 1966. 57 с.
- [12] Каталитические свойства веществ: Справ. / Под общ. ред. В.А.Райтера. Киев: Наук. думка, 1968. 1462 с.
- [13] *Egorenkov N.I., Lin D.G., Bely V.A.* // J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed. 1975. V. 13. P. 1493–1498.
- [14] *Егоренков Н.И., Лин Д.Г., Кузавков А.И.* // Высокомолекуляр. соединения. 1978. Т. 20А. № 6. С. 1385–1392.