

УДК 546.56-3+547.415

Влияние металлов на окисление полиэтилена, ингибированного различными антиоксидантами

Е. В. ВОРОБЬЕВА, Н. В. МАРЧЕНКО

Полиолефины при повышенных температурах в условиях контакта с воздушной кислородсодержащей средой подвергаются процессам окисления. Если при этом они являются составной частью металлополимерного композита, или контактируют с металлами в составе изделия (конструкции), то ход окислительных превращений в полимере может значительно изменяться. Так, в случае контакта полиолефинов с металлами переменной валентности происходит перенос ионов металлов в объеме полимера, оказывающих каталитическое влияние на развитие окисления [1-5]. Введение антиокислительных добавок в полимер является одним из методов продления срока годности металлополимерного изделия или материала. В работах современных исследователей [6-9] отмечалось, что ингибирующее действие антиоксидантов в полимере отличается от такового в металлополимерных системах, причем ингибирующая способность антиоксиданта может, как снижаться, так и повышаться.

Целью данной работы явилось исследование влияния меди и цинка на окисление полиэтилена (ПЭ), ингибированного аминным и фенольным антиоксидантами.

Объект и методы исследования

В экспериментах использовали порошкообразный нестабилизированный ПЭ высокой плотности, получаемый при низком давлении на комплексных металлоорганических катализаторах (ГОСТ 16338-85, базовая марка 20306-005). В качестве ингибирующих добавок использовали неозон Д (β -фенилнафтиламин, ГОСТ 39-79) – антиоксидант аминного типа и ирганокс 1010 (4-окси-3,5-дитрет-бутилфенилпропионовой кислоты пентаэритриновый эфир) – антиоксидант фенольного типа [10]; наполнителями выступали порошок меди (марка М 1, дисперсность 5-10 мкм) и цинка (марка Ц 1, дисперсность менее 0,65 мкм). Из смесей полимера с добавками методом термического прессования (температура 150°C, продолжительность от 30 до 90 с.) получали пленки толщиной 100 мкм, которые затем окисляли в виде покрытий на подложках из меди (марка М 1), цинка (марка Ц 1) или пластинах из КВr. Окисление образцов осуществляли на воздухе в термошкафах при температуре 150°C.

Степень окисления оценивали по ИК-спектрам пропускания, при этом пленку покрытия отделяли от подложки, если окисление проводилось в контакте с металлической подложкой, и не отделяли от подложки, если образец окисляли на пластинах из КВr, прозрачных в ИК-области. Анализы проводили на двухлучевом инфракрасном спектрофотометре IR-75 (фирма Карл-Цейсс, Иена) при скорости сканирования 160 см⁻¹/мин. В качестве характеристики окисленности материала использовали оптическую плотность полосы поглощения 1720 см⁻¹, относящейся к карбонильным группам. Внутренним стандартом служила полоса поглощения 1460 см⁻¹. Продолжительность индукционного периода окисления (ИПО) ПЭ определяли по кинетическим кривым накопления карбонильных групп, считая при этом момент достижения значения оптической плотности 0,03-0,04 см⁻¹, соответствующим моменту завершения ИПО. По величине ИПО судили об эффективности вводимого антиоксиданта, так как время действия ингибирующей добавки приблизительно совпадает с периодом индукции окисления полимера [6].

Результаты исследования и их обсуждение

Из данных приведенных на рис.1а следует, что при контактном окислении пленок ПЭ на каталитически активной цинковой подложке ИПО сокращается по сравнению с ИПО пленок, окисленных на неактивной КВг-подложке (рис.1а, кривые 1, 2). При использовании в качестве подложки меди, ИПО ПЭ пленок сокращается более значительно (рис.1 а, начальный участок кривой 3), но в ходе окисления пленок ПЭ на меди катализ окисления сменяется ингибированием и содержание кислородсодержащих групп поддерживается на определенном уровне (рис.1 а, конечный участок кривой 3). Наполнение полимерных образцов цинковым и медным порошками приводит к аналогичным результатам (рис. 1а, б; кривые 2 и 4; 3 и 5).

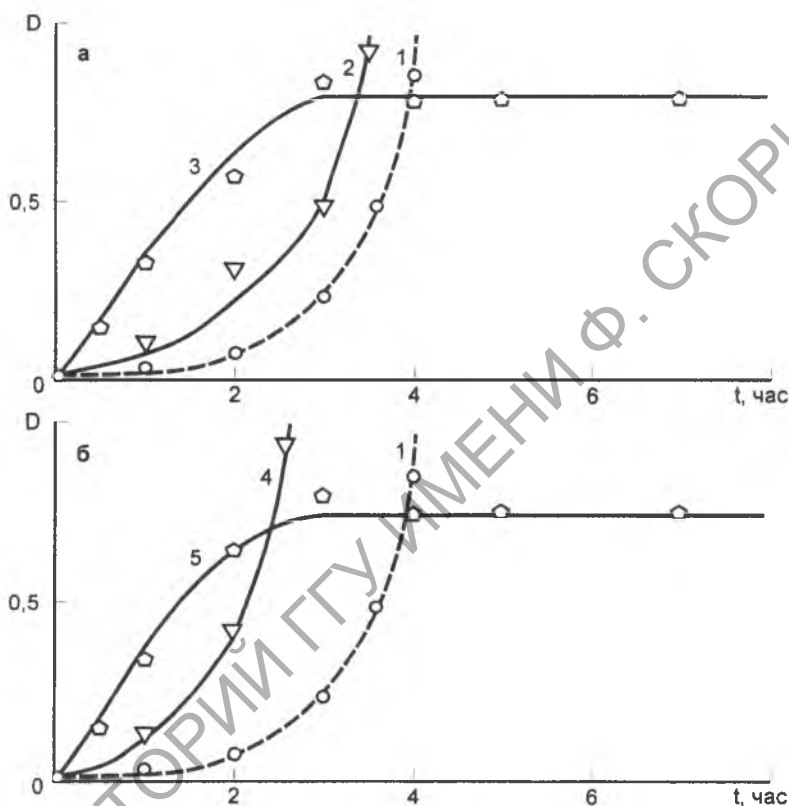


Рис.1. Изменение оптической плотности полосы поглощения 1720 см^{-1} в ИК-спектрах ненаполненных (а) и наполненных (5 % масс.) порошком меди (5), цинка (4) ПЭ пленок от продолжительности окисления при температуре 150°C на цинке (2), меди (3) и пластинах из КВг (1, 4, 5).

Введение фенольного антиоксиданта ирганокса 1010 (концентрация 0,1% масс.) в нестабилизированный ПЭ увеличивает ИПО полимера с 1,5 часа (рис. 1, кривая 1) до 31 часа (рис. 2, кривая 2). При окислении на меди пленок ПЭ, ингибированным таким же количеством антиоксиданта, ИПО сокращается примерно в 6 раз (рис. 2, кривые 1, 3). Значительное уменьшение продолжительности ИПО в условиях контакта с каталитически активным металлом является вполне закономерным и может быть объяснено дополнительным расходом антиоксиданта на подавление химических реакций окисления, катализируемых ионами меди, переносимыми в объем полимера. Однако, при окислении таких же образцов пленок на цинке, ИПО не уменьшается, а наоборот – увеличивается (рис. 2, кривые 1, 2). То есть в условиях термоконтакта с цинком эффективность добавки ирганокса 1010 возрастает. Указанные особенности изменения продолжительности ИПО при окислении на меди и цинке ПЭ, стабилизированного фенольным антиоксидантом, подтверждаются и для другого вида образцов – ПЭ пленок, наполненных порошками меди и цинка (рис. 2 б). Окисление пленок в данном случае производили на пластинах из КВг.

Кинетика накопления карбонильных групп в ингибированных ПЭ пленках наполненных порошком меди имеет вид восходящей кривой, выходящей на уровень стабильных значений (рис. 2, кривая 5). Аналогичный вид имеет кинетика окисления неингибированного ПЭ, содержащая порошок меди (рис.1, кривая 5) или ненаполненных пленок на медной подложке (рис.1, кривая 3). В этих случаях катализ окисления сменяется его ингибированием. Возникает вопрос, почему на кинетических зависимостях накопления карбонильных групп в ингибированных пленках на медной подложке нет перехода от катализа к подавлению окислительного процесса (рис.2, кривая 3). Такое положение, на наш взгляд, может быть объяснено относительно низкой скоростью накопления медьсодержащих соединений подложки, переносимых в пленках ненаполненного ингибированного ПЭ. Известно, переход от катализа к ингибированию окисления осуществляется только при накоплении критического содержания меди в полимере [11].

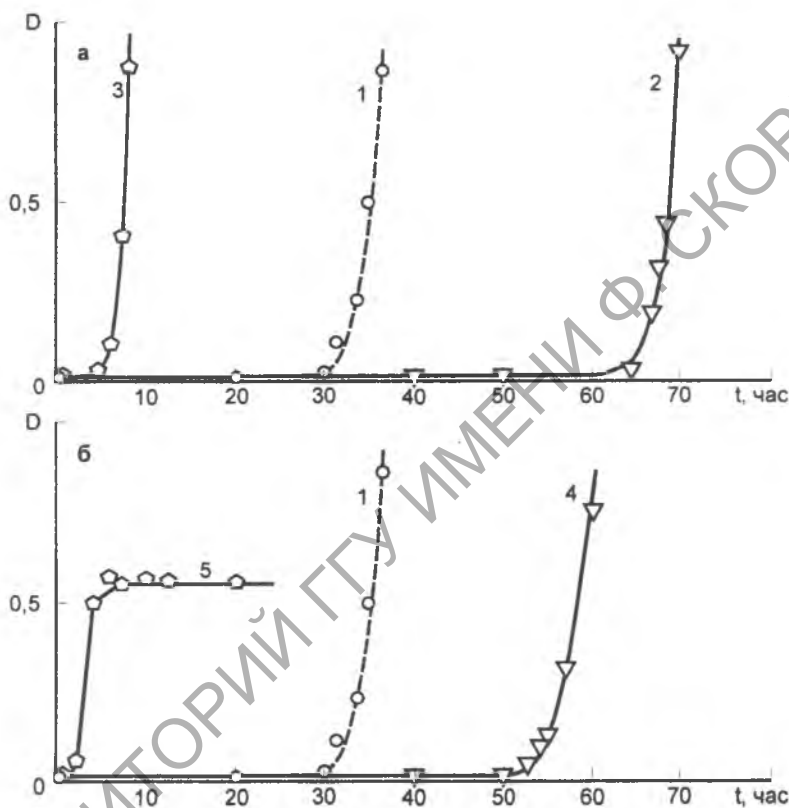


Рис. 2. Изменение оптической плотности полосы 1720 см^{-1} в ИК-спектрах, ненаполненных (а) и наполненных (5 % масс.) порошком меди (5), цинка (4) ПЭ пленок от продолжительности их окисления на медной (3), цинковой (2) и KBr (1, 4, 5) подложках. Содержание в пленках ирганокса 0,1% масс.

Замена фенольного антиоксиданта на аминный – неозон Д приводит к закономерностям другого характера (рис. 3). Так, при окислении на меди ПЭ, ингибированного аминным антиоксидантом, ИПО полимерных образцов увеличивается (рис. 3, кривые 1, 3), а поведение ПЭ на цинковой и инертной подложках заметно не отличаются друг от друга (рис. 3, кривые 1, 2).

При введении порошков металлов в ПЭ, ингибированный аминным антиоксидантом отмеченные выше особенности окисления сохраняются (рис. 3 б). Введение цинкового порошка в количестве 5 % масс. не сказывается существенно на ИПО по сравнению с ингибированными пленками, не содержащими наполнитель (рис.3, кривые 1, 4). Повышение же эффективности аминного антиоксиданта при использовании медного наполнителя наблюдается только при достаточно высоких концентрациях наполнителя, например 10 % масс. в полимере (рис.3, кривые 5, 6). Эту особенность легко объяснить, так как при небольшой concentra-

ции частиц меди площадь контакта полимера меньше, чем в эксперименте с использованием подложки.

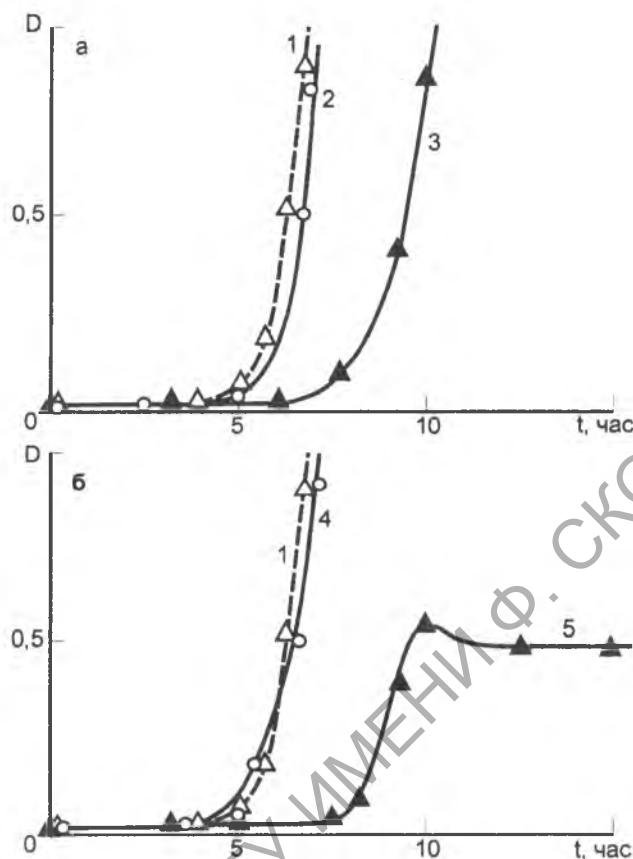


Рис. 3. Изменение оптической плотности полосы 1720 см^{-1} в ИК-спектрах, ненаполненных (а) и наполненных порошком меди 10% масс. (5); цинка 5 % масс. (4) ПЭ пленок от продолжительности их окисления на медной (3), цинковой (2) и КВг (1, 4, 5) подложках. Содержание в пленках неозона Д 0,1% масс.

С практической точки зрения особый интерес вызывают системы полимер-металл, в условиях которых антиоксидант увеличивает свою эффективность. Увеличение ингибирующей способности аминного антиоксиданта в условиях системы ПЭ-медь и фенольного в условиях системы ПЭ-цинк могут быть результатом непосредственного взаимодействия металла и антиоксиданта или такое взаимодействие опосредовано через продукты окисления полимера.

Выводы

В условиях окисления металлополимерных систем ингибирующая способность антиоксидантов в зависимости от природы металла и антиоксиданта, может как снижаться, так и повышаться. При окислении ПЭ пленок в контакте с цинком, эффективным является использование фенольного антиоксиданта (например, ирганокс 1010), в случае контакта с медью лучше использовать аминный антиоксидант (например, неозон Д).

Abstract

The behaviour of phenolic antioxidant irganox 1010, and amine antioxidant of neozon D under the conditions of metal-polymer systems formed by polythene and copper or zinc has been investigated.

Литература

1. Калнинь М.М. Адгезонное взаимодействие полиолефинов со сталью. – Рига: Зинатне, 1990. – 345 с.
2. Pesetskii S.S., Jurkowski B. and Kuzavkov A.I. Strength of adhesive joints from functionalized polyethylene and metals // *International Journal of Adhesion and Adhesives*. – 1998. – V. 18, № 5. – P. 351-358.
3. Mihai Rusu, Nicoleta Sofian, Daniela Rusu Mechanical and thermal properties of zinc powder filled high density polyethylene composites // *Polymer Testing*. – 2001. – V. 20, № 4. – P.409-417.
4. Денисов Е.Т., Саркисов О.М., Лихтенштейн Г.И. Химическая кинетика. – М.: Химия, 2000. – 568 с.
5. Денисов Е.Т. Окисление и деструкция карбоцепных полимеров. – Л.: Химия, 1990. – 288с.
6. Кирюшкин С.Г., Ковалев И.Б., Панченков Г.М., Чеботаревский А.Э., Шляпников Ю.А. Подбор антиоксидантов для системы полимер+металл // *Пластические массы*. – 1982. – №5. – С. 55-56.
7. F. Gugumus Effect of temperature on the lifetime of stabilized and unstabilized PP films // *Polymer Degradation and Stability*. – 1999. – V. 63, №1. – P. 41-52.
8. A. Rosales-Jasso and N.S. Allen Evaluation of some amino-*S*-triazines and their *N*-oxyl-derivatives as thermal and UV stabilisers in polypropylene films // *Polymer Degradation and Stability*. – 1999. – V. 65, № 2. – P. 199-206.
9. T.Tomihiro Nishiyama, T.Taiji Sugimoto and Y.Yu Andoh Antioxidant activity of phenols in intramolecularly cooperating stabilizing systems // *Polymer Degradation and Stability*. – 2001, V. 74, № 1. – P. 189-193.
10. Химические добавки к полимерам: Справочник / Под ред. И.П. Масловой. – М.: Химия, 1981. – 264 с.
11. Лин Д.Г., Воробьева Е.В. Перенос металла в полиэтиленовых пленках, окисляемых на медных подложках // *Журнал прикладной химии*. – 2001. – Т.74, №6. – С. 998-1002.