

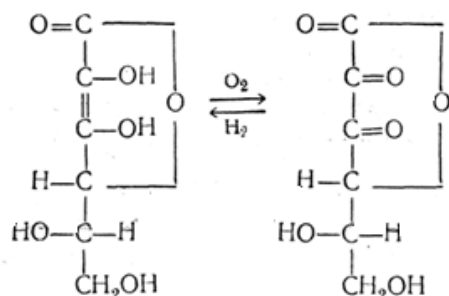
АНТИОКИСЛИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА АСКОРБИНОВОЙ КИСЛОТЫ ПРИ ТЕРМООКИСЛЕНИИ ПОЛИОЛЕФИНОВ

Мальцева Е. Д., студентка 3 курса; Воробьева Е.В., к.х.н., доцент

Учреждение образования «Гомельский государственный университет им. Ф. Скорины»

alna.maltseva.96@mail.ru, evorobyova@gsu.by

Полиолефины и композиты с полиолефиновой матрицей достаточно легко окисляются при свободном доступе кислорода, сопровождающемся термическим воздействием. Процесс окисления полиолефинов необратим, и состоит из трёх стадий: инициирование, рост и разветвление, передача и обрыв цепи, механизм и элементарные стадии изучены и описаны в монографиях [1, 2]. В большинстве случаев процесс окисления полимеров характеризуется наличием индукционного периода окисления (ИПО), в течение которого не происходит видимых изменений. Введение промышленных антиоксидантов, веществ ингибирующих процессы окисления, приводит к увеличению продолжительности ИПО полимера [1]. Однако, антиоксиданты, которые чаще всего по природе являются аминами, полифенолами, фосфитами, сульфитами и т.д., токсичны. Они выпотевают на поверхность полимера, отрицательно влияют на контактирующие с полимером живые организмы, на окружающую среду. В этом аспекте актуален поиск природных нетоксичных антиоксидантов. Известным и широко распространенным антиоксидантом природного происхождения является аскорбиновая кислота (*Acidum ascorbinicum*). Аскорбиновая кислота благодаря своей высокой восстановительной способности является соединением, которое поддерживает окислительно-восстановительное равновесие в живой клетке. Аскорбиновая кислота в мягких условиях легко окисляется в дегидроаскорбиновую (лактон-2,3-дикетогулоновой кислоты), которая может легко вновь восстанавливаться [3]:



Несмотря на достаточную изученность процесса участия аскорбиновой кислоты в окислительно-восстановительных процессах, в научной литературе по этой проблеме встречаются противоречивые факты. Например, было обнаружено, что аскорбиновая кислота самоокисляется

только в щелочных растворах, причем скорость окисления значительно возрастает при увеличении щелочности от pH 8 до pH 10, спорным считается воздействие на восстановительную способность высоких концентраций хлорида натрия и ионов некоторых металлов (железа, марганца и т.д.) [4-6]. Также мало изучены антиокислительные или ингибирующие свойства аскорбиновой кислоты в конденсированных органических средах, например, в полиолефинах.

Целью работы является изучение антиокислительных свойств аскорбиновой кислоты при термоокислении полиэтилена.

Основным объектом исследования являлся порошкообразный нестабилизированный ПЭ низкого давления ПЭНД (ГОСТ 16338-85, базовая марка 277-73), в который вводили аскорбиновую кислоту – $C_6H_8O_6$ (ГОСТ 4815-84). По физическим свойствам аскорбиновая кислота представляет собой белый кристаллический порошок, температурой плавления которого составляет $192^{\circ}C$. Из смесей полиэтилена и аскорбиновой кислоты методом термопресования (температура $150^{\circ}C$, давлении $80-100 \text{ кгс}\cdot\text{см}^2$) получали полимерные пленки, толщиной 100 мкм. Полученные пленки наплавливали на неактивные к окислению подложки из KBr (прозрачные в ИК-области спектра). Термоиспытания проводили в термошкафах при температуре $150^{\circ}C$. Степень окисления определяли по полосе поглощения 1720 см^{-1} в ИК-спектрах ПЭ пленок. ИК-спектры снимали на Фурье-спектрофотометре Vertex 70 (фирма «Brüker», Германия). ИПО полимерных пленок определяли по кривым накопления карбонильных групп, окончание ИПО соответствует увеличению показателя $D_{1715/1465}$ на 0,04-0,05 ед. от исходного значения.

На рисунке 1 в виде кривой 4 представлены данные по накоплению карбонильных групп в чистой пленке полиэтилена. Из представленных данных видно, что ее ИПО составляет примерно 1 час.

Пленка, содержащая 1% аскорбиновой кислоты, характеризуется ИПО продолжительностью в 2 ч (рисунок 1, кривая 2), а при концентрации аскорбиновой кислоты в полимере 1,5 % ИПО образцов составляет 4 ч (рисунок 1, кривая 2). Продолжительностью ИПО в 3,5 ч характеризуются полиэтиленовые пленки, содержащие промышленный антиоксидант аминного типа неозон Д в концентрации 0,1% масс. [5]. То есть можно сказать, что эффективность аскорбиновой кислоты по сравнению с промышленным антиоксидантом неозоном Д в 15 раз ниже.

Таким образом, при термоокислении полиэтилена аскорбиновая кислота ингибирует процесс термоокисления полиэтилена, она увеличивает ИПО экспериментальных полимерных пленок, однако этот эффект заметен только при введении в полимер аскорбиновой кислоты в количестве более 1%. Низкую эффективность аскорбиновой кислоты как антиоксиданта можно объяснить наличием в ее молекулах большого количества полярных групп, что ограничивает его термодинамическую совместимость с

полимером и снижает вероятность участия молекул аскорбиновой кислоты в химических реакциях, препятствующих окислению полиэтилена.

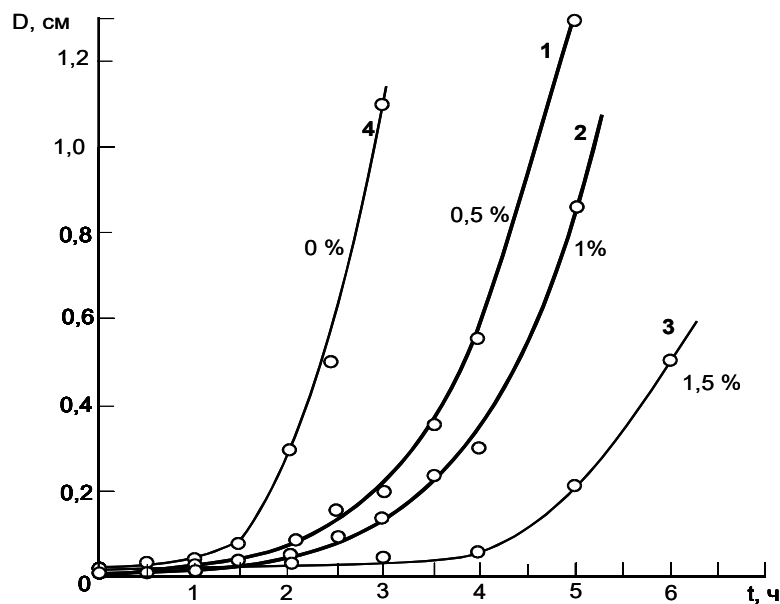


Рисунок 1 – Изменение оптической плотности полосы 1720 см^{-1} в ИК-спектрах полиэтиленовых пленок толщиной 100 мкм содержащих 0,5% (кривая 1), 1% (кривая 2), 1,5% (кривая 3), аскорбиновой кислоты при термоокислении; кривая 4 – полиэтиленовая пленка без добавок

1. Фойгт И. Стабилизация синтетических полимеров против действия света и тепла. Л.: Химия, 1972. С. 544.
2. Шляпников, Ю.А. Антиокислительная стабилизация полимеров / Ю.А. Шляпников, С.Г. Кирюшкин, А.П. Марьин. М.: Химия.1986. С. 252.
3. Osakai T. et al. Mechanistic aspects associated with the oxidation of l-ascorbic acid at the 1, 2-dichloroethane| water interface //Journal of Electroanalytical Chemistry. 2001. Vol. 510. № 1-2. P. 43–49.
4. Abe Y. et al. A theoretical study on the oxidation mechanism of triose reductone in reference to L-ascorbic acid // Canadian journal of chemistry. 1986. V. 64. №. 2. P. 360–365.
5. Barron E. S. G. et al. Studies on biological oxidations.5.Copper and hemochromogens as catalysts for the oxidation of ascorbic acid. The mechanism of, the oxidation //Journal of Biological Chemistry.1936. V. 112. P. 625–640.
6. Valachova K. et al. Hyaluronan degradation by ascorbate: Protective effects of manganese (II) // Cellulose Chem. Technol. 2008. V. 42. № 9-10. P. 473–483.
7. Лин, Д.Г. Эффективность ингибирования полиэтилена при введении в него металлооксидных наполнителей / Д.Г. Лин, Е.В. Воробьева, В.М. Шаповалов // Материалы, технологии, инструменты. 2015. Т.20.№1.С.70–77.