

УДК 546.56-3+547.415

К ВОПРОСУ О ВЫБОРЕ АНТИОКСИДАНТОВ ДЛЯ
МЕТАЛЛОПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Д.Г. Лин, Е.В. Воробьева, Н.В. Марченко

*Гомельский государственный университет
им. Франциска Скорины*

Известно, что многие переходные металлы катализируют окисление неингибированных полимеров путём переноса в их объём металлосодержащих соединений – продуктов контактных реакций [1-3]. Обладая высокой подвижностью и активностью, эти вещества катализируют окислительный процесс, быстро переводя его в автокаталитическую стадию. Поэтому одним из механизмов дезактивации каталитической активности металлических подложек является подавление процесса переноса в полимер растворимых металлосодержащих продуктов. Отсюда можно ожидать, что эффективность применения антиоксидантов (АО) при ингибировании окисления полимеров в контакте с активными металлами, в первую очередь определяется тем, в какой мере эти АО влияют на перенос металлов. Для проверки высказанного предположения была поставлена данная работа.

В экспериментах использовали порошкообразный полиэтилен (ПЭ) низкого давления (марка 20308-005, ГОСТ 16338-85), из которого методом термического прессования получали плёнки (толщина 100 мкм) для исследований. В качестве АО применяли аминный (неозон Д) и фенольный (ирганокс 1010) АО. Концентрация АО в полимере составляла 0,1 % масс. Исследовали два вида образцов: ингибированные ПЭ плёнки на активной (медь марки М) и неактивной (кристаллы KBr) подложках, а также ингибированные плёнки, содержащие модельные медьсодержащие соединения – медь-II-стеарат (ТУ 6-09-12-152-75) в различных концентрациях (таблица). Окисление образцов второго вида проводили на подложках из KBr. В ходе исследований получали кинетические зависимости накопления в ПЭ плёнках карбонильных групп, а, используя полученные зависимости, определяли индукционный период окисления (ИПО) образцов [4]. Испытания по окислению образцов проводили на воздухе в термощкафах при температуре 150°C.

Перенос металла в ПЭ, окисляемый на медной подложке, определяли полярографическим методом. Для этого плёнку полимера после испытаний озоляли, затем содержащийся в золе металл переводили в рабочие растворы, которые исследовали на полярографе ПУ-1.

Ингибирующая способность исследуемых АО существенно отличалась. Так, при окислении на неактивных подложках ИПО ПЭ плёнок, содержащих ирганокс 1010, составил 31 час, в то время как при ингибировании полимера неозоном Д он был равен 5 часам. Совершенно неожиданными оказались результаты исследований окисления ПЭ на активной – медной подложке. ИПО плёнок, содержащих эффективный фенольный АО, при окислении в контакте с медью сократился примерно в 7 раз. И, наоборот, относительно слабый аминный АО в условиях контакта ПЭ с медью становится более эффективным и ИПО увеличился с 5 до 7 часов. Резкое уменьшение эффективности фенольного АО при окислении полимера в контакте с медью, на наш взгляд, объясняется различиями в процессе переноса растворимых соединений меди в объём полимера.

Перенос металла происходит с самого начала термообработки ПЭ на медной подложке, и к моменту окончания ИПО в полимере фиксируется около 0,1 % масс. меди. Попадая в объём полимера, медьсодержащие соединения катализируют окислительный процесс.

Поскольку ПЭ содержит АО, процесс катализа окисления обрывается на начальной стадии – при образовании первичных радикалов. Фенольный АО поступает в зону, где

содержится катализатор, и дезактивирует образующиеся радикалы. Однако это ведёт к очень быстрому расходованию АО, после чего заканчивается ИПО. Начинается его автокаталитическая стадия. Таким образом, введение в полимер медного катализатора является основной причиной сокращения ИПО полимера, содержащего фенольного АО. Подтверждением этого вывода являются результаты исследований окисления ПЭ, ингибированного ирганоксом 1010 и содержащего дополнительно медь-II-стеарат (таблица). В эксперименте медь – в форме медь-II-стеарата моделирует медьсодержащие соединения, накапливаемые в объёме ПЭ при его контактном окислении на меди. Как видно из таблицы, введение в полимер медь-II-стеарата, равно как и накопление соединений меди, существенно снижает эффективность фенольного АО.

При окислении ПЭ, ингибированного аминным АО, контакт полимера с медной подложкой увеличивает ИПО, при этом медьсодержащие соединения на стадии ИПО не переносятся в плёнку. Другими словами, замена фенольного АО на аминный, приводит к подавлению процесса переноса меди в ингибированный полимер, интенсивное окисление которого ещё не началось. Если бы перенос меди в плёнку происходил, то это автоматически вызвало бы ускоренное расходование АО и, как следствие, сокращение ИПО. Введение модельных медьсодержащих соединений в ПЭ, ингибированных неозоном Д, сокращает ИПО (таблица).

Таблица – Продолжительность ИПО (час) ПЭ образцов в зависимости от природы АО, подложки, содержания меди (в форме медь-II-стеарата)

| Вид образца | | Антиоксидант | | | | | |
|---|------------|--------------|------|------|---------------|------|------|
| | | Неозон Д | | | Ирганокс 1010 | | |
| ПЭ пленки, окисляемые на подложках из: | КВr | 5,0 | | | 31,0 | | |
| | меди | 7,0 | | | 4,5 | | |
| ПЭ пленки, содержащие медь-II-стеарат, окисляемые на подложках из КВr | С, % масс. | 0,03 | 0,15 | 0,05 | 0,1 | 0,2 | 0,4 |
| | ИПО | 2 | 3 | 1,5 | 3,0 | 10,0 | 25,0 |

Действие аминного АО не ограничивается только подавлением процесса переноса меди от подложки в объём полимера (пассивация поверхности), параллельно происходит химическое преобразование АО – превращение его в более эффективный ингибитор. Как показали исследования, в условиях контактирования неозона Д с медью в его составе образуются стабильные нитроксильные радикалы [5], которые многократно обрывают цепи окислительных превращений, что делает добавку более эффективной [6].

Таким образом, перенос металлсодержащих соединений в ингибированный полимер, окисляемый в контакте с каталитически активными металлами, влияет на эффективность АО, а АО, в свою очередь, определяют процесс переноса металла.

Список использованных источников

1. Калнинь М.М. Адгезионное взаимодействие полиолефинов со сталью – Рига: Зинатне, 1990. – 345 с.
2. Белый В.А., Егоренков Н.И., Плещачевский Ю.М. Адгезия полимеров к металлам. – Мн.: Наука и техника, 1971. – 286 с.

3. 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.
4. Lin D.G. and Vorobieva E.V. On Increasing the Efficiency of amine Antioxidant // Journal of Applied Polymer Science.– 2005.– Vol. 98., Issue 1. – P. 401-406.
5. Денисов Е.Т., Саркисов О.М., Лихтенштейн Г.И. Химическая кинетика.– М.: Химия, 2000.– 568 с.

УДК 677.4

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОКАЗАТЕЛЕЙ КАЧЕСТВА ТЕПЛОЗАЩИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ

**В.И. Стельмашенко, Т.А. Пономарева,
О.Г. Мухамеджанова**

Московский государственный университет сервиса

За последние десять лет на российском рынке значительно расширился ассортимент теплозащитных материалов за счет более широкого применения объемных нетканых полотен, как отечественных, так и зарубежных производителей. В теплозащитной одежде утепляющая прокладка наряду с высоким тепловым сопротивлением должна обладать небольшой массой, высокими упругими свойствами и отвечать гигиеническим требованиям.

Благодаря высокой упругости утепляющие прокладки не изменяют теплозащитных свойств эксплуатации. В данной работе упругость определялась при сжатии в зависимости от величины давления, времени действия усилия и времени отдыха.

В качестве объектов исследования были выбраны пять вариантов теплозащитных материалов, различных по толщине, поверхностной плотности и сырьевому составу. Их характеристика приведена в таблице 1.

Таблица 1 - Объекты исследования

| Наименование образца | Толщина, мм | Поверхностная плотность, г/м | Сырьевой состав | Производитель |
|----------------------|-------------|------------------------------|---|------------------------------------|
| Арктик | 0,6 | 250 | 100% ПЭ Легкоплавкие волокна | ЗАО Легкопром |
| Тинсулейт | 0,7 | 100 | Полиолефин 65% полиэфир 35% | «ЗМ» (США) |
| Синтепон | 0,8 | 200 | 100 % ПЭ | г. Нижний Новгород |
| Файбертек | 2,7 | 250 | 100 % ПЭ с силиконовой обработкой волокна | республика Беларусь г. Минск |
| Дюрафил | 1,9 | 300 | 100 % ПЭ с акриловым связующим | г. Нижний Новгород |

В результате исследований выявлено, что все образцы утепляющих материалов обладают высокими упругими свойствами при сжатии.

Коэффициент воздухопроницаемости составляет от 25 до 35 $\text{дм}^3/\text{м}^2\text{с}$ при перепаде давлений 50 Па.